

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

Т о м 110, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
Б. А. Вертгейм. Об условиях применения метода Ньютона	719
И. И. Ворович. О методе Бубнова — Галеркина в нелинейной теории колебаний пологих оболочек	723
Е. В. Вороновская. Метод функционалов в приложении к полиномам Н. И. Ахиезера	727
М. М. Лаврентьев. Количественные уточнения внутренних теорем единственности	731
О. В. Сарманов. Необходимые и достаточные условия существования дискретного предельного закона у цепи Маркова из двух состояний	735
С. Н. Слугин. Применение метода чаплыгинского типа приближенного решения операторных уравнений	739

ГИДРОМЕХАНИКА

В. П. Пилатовский. О применении некоторых контурных интегралов в задачах напорной фильтрации несжимаемой жидкости к скважинам	742
Д. А. Эфрос. Определение относительных проницаемостей и функций распределения при вытеснении нефти водой	746

АСТРОНОМИЯ

Э. К. Герлинг и Л. К. Левский. О происхождении инертных газов в каменных метеоритах	750
---	-----

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. А. Квасников. О применении вариационного принципа в изинговской модели ферромагнетика	755
--	-----

ФИЗИКА

А. А. Варфоломеев, Р. И. Герасимова и Л. А. Карпова. Возможный пример аномального распада гиперфрагмента	758
Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский и Б. В. Новиков. Экситонная структура спектральных кривых внутреннего фотоэлектрического эффекта в кристаллах	761

В. А. Ильина и В. К. Крицкая. Определение статических искажений кристаллической решетки с применением рентгеновского излучения различной длины волны	765
П. А. Савинцев. О связи физических свойств кристаллов с молекулярной концентрацией	769

ГЕОФИЗИКА

А. Г. Иванов. Изучение фазовой структуры электромагнитных полей при электро-разведке	772
А. Г. Калашников. Об измерении магнитных характеристик горных пород (метод универсального крутильного магнетометра)	776

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. Ф. Ситник. Первичный эталон для абсолютных спектрофотометрических измерений	780
--	-----

ХИМИЯ

Б. И. Ардашев. Лепидиновая перегруппировка этилацетанилидов	783
Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис и Г. Я. Ванаг. Сульфирование β -дикетонов диоксан сульфотриоксидом	786
Б. А. Долгоплюс, В. А. Кропачев и Н. И. Николаев. Комплексы из алкиллития и диалкилсульфидов	789
Л. П. Залукаев. Реакция N-метиланилина с ацетальдегидом	791
Р. М. Лагидзе и Ш. Д. Куправа. Об алкилировании бензола диацетатом оксизо-пропилоксициклогексилацетилен в присутствии $AlCl_3$	795
П. С. Пелькис и Р. Г. Дубенко. Строение метилированных форм дитизона и его замещенных	798
И. Я. Постовский и Н. Н. Верещагина. О циклических изомерах ацилгидразонов α , β -непредельных кетонов и их туберкулостатических свойствах	802

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Бартенев. О двух процессах стеклования	805
Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова и П. А. Ребиндер. Развитие кристаллизационных структур и изменение их механической прочности	808
М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский. Равновесные потенциалы окисно-угольных электродов тория	812
А. Б. Таубман и С. А. Никитина. О механизме процесса улавливания частиц пыли водными растворами поверхностно-активных веществ	816

ГЕОЛОГИЯ

Е. Б. Бельтенов, А. И. Исакова, А. И. Савченко и А. И. Шалимов. Новые данные по стратиграфии центральной части Северного Сихотэ-Алиня	821
Г. И. Горецкий. О возрасте древних аллювиальных свит антропогена, погребенных в долинах Волги и Камы	825
В. С. Малявкина и Е. А. Карева. К вопросу о стратиграфии Челябинского бурого угольного бассейна	828
А. С. Махнач. Стратиграфическая схема древнего палеозоя Белоруссии	831
С. И. Рынг. Некоторые особенности тектонического строения Припятской впадины	835
П. В. Федоров. О современной эпохе в геологической истории Черного моря	839

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

П. В. Денисов. Химический состав атмосферных осадков Северного Тянь-Шаня	842
--	-----

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. С. Бородин, И. И. Назаренко и Т. Л. Рихтер. О новом минерале цирконолите—сложном окисле типа AB_3O_7	845
---	-----

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

В. А. Чернов, Н. И. Беляева и В. С. Максимова. О скорости реакции замещения в глине поглощенных ионов водорода ионами алюминия	849
--	-----

В. В. Виноградов. К вопросу о происхождении и функции тучных клеток студенистой ткани пуповины человека	853
Г. А. Невмывака. Об участии вегетативных нервов в иннервации соматических мышц уannelid	855

МИКРОБИОЛОГИЯ

Н. А. Красильников и В. В. Котелев. Влияние почвенных бактерий на усвоение растениями соединений фосфора	858
--	-----

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. Г. Александров и А. В. Добротворская. Об образовании и морфологической сущности тычинки цветка покрытосеменных растений	862
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. М. Полтарев и А. Ф. Шулыдин. Формирование световой стадии у растений межвидовых гибридов пшеницы	866
---	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. А. Матинян. Последствия перерезки задней половины спинного мозга у черепаха	871
И. П. Трегубенко. Влияние этилендиаминтетраацетата на функции почек	874
Т. Г. Урганджян. Условные двигательные рефлексы у щенят после разновременной перерезки передней и задней половин спинного мозга	877

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

B. A. Wertheim. On the conditions for the application of Newton's method	719
I. A. Vorovich. On the Bubnov — Galerkin method in the non-linear theory of vibrations of slightly raked shells	723
E. V. Voronovskaya. Functional method applied to Achieser polynomials	727
M. M. Lavrentiev. Numerical estimates in interior theorems of uniqueness	731
O. V. Sarmanov. The necessary and sufficient conditions for the existence of a discrete limit law in the Markoff chain of two states	735
S. N. Sluguin. The use of a Chaplyguin method for an approximate solution of operator equations	739

FLUID MECHANICS

V. P. Pilatovsky. On the use of certain contour integrals in problems concerned with the pressure percolation of an incompressible fluid to wells	742
D. A. Efros. The determination of relative permeabilities and distribution functions when oil is displaced by water	746

ASTRONOMY

E. K. Gerling and L. K. Levsky. On the origin of inert gases in stony meteorites	750
--	-----

MATHEMATICAL PHYSICS

I. A. Quassnikov. On the use of the variation principle in Ising's model of the ferro-magnetic	755
--	-----

PHYSICS

A. A. Varfolomeyev, R. I. Gerasimova and L. A. Karpova. A possible instance of anomalous hyperfragment breakdown	758
E. F. Gross, A. A. Kapliansky and B. V. Novikov. Excitonic structure of spectral curves in the case of inner photoelectric effect in crystals	761
	715.

	<i>Pages</i>
V. A. Ilyina and V. K. Kritskaya. The use of X-rays of different wavelength in determining the static distortions of crystal lattice	765
P. A. Savintsev. The physical properties of crystals as related to molecular concentration	769
 <i>GEOPHYSICS</i>	
A. G. Ivanov. An investigation of the phase structure of electromagnetic fields in electrical prospecting	772
A. G. Kalashnikov. On the measurement of magnetic characteristics of rocks (by means of an universal torsion magnetometer)	776
 <i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
G. F. Sitnik. A primary standard for absolute spectrophotometric measurements	780
 <i>CHEMISTRY</i>	
B. I. Ardashev. The lepidine regrouping of ethylacetanilides	783
E. Yu. Gudrinietze, E. J. Dreimanis and G. J. Vanag. The sulfonation of β -diketones by dioxane sulfotrioxide	786
B. A. Dolgoplosk, V. A. Kropachev and N. I. Nikolaev. Complexes of alkyl lithium and dialkylsulphides	789
L. P. Zalukayev. The reaction of <i>n</i> -methylaniline with acetaldehyde	791
R. M. Laguidze and Sh. D. Kuprava. The alkylation of benzene by oxyisopropyl-oxy-cyclohexylacetylene diacetate in the presence of $AlCl_3$	795
P. S. Pelkis and R. G. Dubenko. The structure of the methylated forms of dithizone and its substituents	798
I. J. Postovsky and N. N. Vereshchaguina. On the cyclic isomeres of acylhydrazones of α , β -unsaturated ketones and their tuberculostatic properties	802
 <i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
G. M. Bartenev. On two processes of glassification	805
E. E. Segalova, V. N. Izmailova and P. Rehbinder. The development of crystallization structures and the variation of their mechanical strength	808
M. V. Smirnov and L. E. Ivanovsky. Equilibrium potentials of thorium oxide-carbon electrodes	812
A. B. Taubmann and S. A. Nikitina. On the mechanism underlying the capture of dust particles by water solutions of surface-active substances	816
 <i>GEOLOGY</i>	
E. B. Beltenev, A. I. Isakova, A. I. Savchenko and A. I. Shalimov. New data on the stratigraphy of the central part of Northern Sikhote-Alin	821
G. I. Goretsky. On the age of ancient alluvial anthropogen series buried in the valleys of the Volga and Kama rivers	825
V. S. Maliavkina and E. A. Kareva. A contribution to the problem of the stratigraphy of the Cheljabinsk brown coal basin	828
A. S. Makhnatch. A stratigraphic scheme of the ancient paleozoic of Byelorussia	831
S. I. Ryng. Some particular features of the tectonic structure of the Pripjat depression (according to data of seismo- and electroreconnoitring work) . .	835
P. V. Fedorov. The modern epoch in the geological history of the Black Sea . . .	839
 <i>HYDROGEOLOGY</i>	
P. V. Denisov. The chemical composition of atmospheric condensations in the Northern Tien-Shan	842
 <i>MINERALOGY</i>	
L. S. Borodin, I. I. Nazarenko and T. L. Richter. About a new mineral, the zirconolite — a complex oxide of the AB_3O_7 type	845
 <i>SOIL SCIENCE</i>	
V. A. Chernov, N. I. Beliaeva and V. S. Maximova. On the rate of the replacement reaction of absorbed hydrogen ions by aluminium ions in clay	849
 <i>HISTOLOGY</i>	
V. V. Vinogradov. On the problem as to the origin and functions of mast cells of the jelly-like tissue of the umbilical cord in man	853

	<i>Pages</i>
G. A. Nevmyvaka. On the participation of vegetative nerves in the innervation of somatic muscles in Annelids	855
<i>MICROBIOLOGY</i>	
N. A. Krasilnikov and V. V. Kotelev. Assimilation of phosphorus compounds by plants, as affected by soil bacteria	858
<i>PLANT MORPHOLOGY</i>	
V. G. Alexandrov and A. V. Dobrotvorskaya. On the formation and morphological nature of the stamen of the flower in Angiosperms	862
<i>PLANT PHYSIOLOGY</i>	
E. M. Poltarev and A. F. Shulyndin. The formation of the light stage in interspecific wheat hybrids	866
<i>PHYSIOLOGY</i>	
L. A. Matinian. Consequences of the cutting of the posterior half of the spinal cord in Chelonia	871
I. P. Tregubenko. Kidney function as affected by ethylenediaminetetraacetate	874
T. G. Urgandjan. Conditioned motor reflexes in young dogs, following unsynchronized cutting of the anterior or posterior half of the spinal cord	877

Digitized by the Internet Archive
in 2023

Б. А. ВЕРТГЕЙМ

ОБ УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА НЬЮТОНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 VII 1956)

Метод касательных (Ньютона) приближенного решения уравнений был распространен Л. В. Канторовичем на функциональные уравнения

$$P(x) = 0, \quad (1)$$

где $P(x)$ — нелинейная, дважды дифференцируемая в смысле Фреше операция, действующая из одного пространства Банаха X в другое Y ⁽¹⁾.

В настоящей работе метод Ньютона изучается для более широкого, чем в работах ^(1,2), класса уравнений (1): взамен предположения о второй производной здесь налагается требование, чтобы первая производная $P'(x)$ удовлетворяла условию Гёльдера

$$\|P'(x_1) - P'(x_2)\| \leq K \|x_1 - x_2\|^\alpha \quad (2)$$

(K и α — постоянные, $0 < \alpha \leq 1$). Некоторые результаты работы ⁽¹⁾ получены при выполнении условия Липшица ($\alpha=1$) в работах ^(3,4), однако в них не были найдены точные оценки.

1. Прежде всего выводим одну оценку остаточного члена формулы Тейлора для функции вещественной переменной $f(t)$. Пусть существует $f^{(n)}(t)$, удовлетворяющая в промежутке $(a, b]$ условию Гёльдера с фиксированной точкой a :

$$|f^{(n)}(t) - f^{(n)}(a)| \leq K |t - a|^\alpha, \quad 0 < \alpha \leq 1. \quad (3)$$

Тогда

$$\left| f(t) - \sum_{m=0}^n \frac{f^{(m)}(a)}{m!} (t-a)^m \right| \leq \frac{K}{(1+\alpha)(2+\alpha)\dots(n+\alpha)} |t-a|^{n+\alpha}. \quad (4)$$

Основой для дальнейшего служит аналог этой оценки в случае функциональных операторов.

Лемма. Если $P(x)$ — дифференцируемая (по Фреше) операция из X в Y (X и Y — пространства Банаха) и для $P'(x)$ выполнено ослабленное условие Гёльдера (2) с фиксированным элементом $x_2 \equiv x_0$, то

$$\|P(x_0 + \Delta x) - P(x_0) - P'(x_0)\Delta x\| \leq \frac{K}{1+\alpha} \|\Delta x\|^{1+\alpha}. \quad (5)$$

При этом достаточно выполнение (2) на отрезке $x_t = x_0 + t\Delta x$; $0 \leq t \leq 1$.

Лемма следует из тождества

$$P(x_0 + \Delta x) - P(x_0) - P'(x_0)\Delta x = \int_0^1 [P'(x_t) - P'(x_0)] \Delta x dt$$

(об интегрировании в абстрактных пространствах см., например, ⁽⁵⁾).

2. Как известно, по способу Ньютона, исходя из начального приближения x_0 строится последовательность элементов $\{x_n\}$, $n = 0, 1, 2, \dots$ (см. ⁽¹⁾)

$$x_{n+1} = x_n - [P'(x_n)]^{-1} P(x_n). \quad (6)$$

Часто удобно этот процесс упростить, полагая (см., например (1), стр. 176)

$$x_{n+1} = x_n - [P'(x_0)]^{-1}P(x_n) \equiv x_n - \Gamma_0 P(x_n). \quad (7)$$

Теорема 1. Пусть для уравнения (1) выполнены условия: а) в начальной точке x_0 линейная операция $P'(x_0)$ имеет обратную $\Gamma_0 = [P'(x_0)]^{-1}$ и известны оценки $\|\Gamma_0\| \leq B_0$, $\|\Gamma_0 P(x_0)\| \leq \eta_0$; б) для $P'(x_0)$ выполнено условия Гёльдера (2) с фиксированным элементом $x_2 \equiv x_0$ и при любом x_1 из области «вблизи» x_0

$$\|x - x_0\| \leq N\eta_0, \quad \text{где } 1 < N \leq \frac{1+\alpha}{\alpha}; \quad (8)$$

в) постоянные B_0 , η_0 , K , α и N в условиях а) и б) таковы, что

$$B_0 K \eta_0^\alpha \equiv h_0 \leq (1 + \alpha) \frac{N-1}{N^{1+\alpha}} \equiv \varphi(N). \quad (9)$$

Тогда в сфере (8) уравнение (1) имеет единственное решение x^* , к которому сходятся приближения (7) модифицированного метода, причем (если $N < \frac{1+\alpha}{\alpha}$)

$$\|x_n - x^*\| \leq \frac{q^n}{1-q} \eta_0, \quad q = h_0 N^\alpha < 1. \quad (10)$$

Если же в неравенстве (8) $N > \frac{1+\alpha}{\alpha}$, то решение x^* существует и единственно в сфере $\|x - x_0\| \leq \frac{1+\alpha}{\alpha} \eta_0$ при условии, что B_0 , K и η_0 удовлетворяют вместо (9) неравенству

$$B_0 K \eta_0^\alpha \equiv h_0 \leq \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^\alpha. \quad (11)$$

В самой сфере (8) единственность решения в этом случае может нарушаться.

Доказательство. С целью пояснить формулировку теоремы отметим, что функция $\varphi(N)$ в (9) ($\varphi(1) = \varphi(\infty) = 0$) достигает максимума как раз при $N = \frac{1+\alpha}{\alpha}$, и максимальное значение $\varphi(N)$ равно $\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^\alpha$ (ср. с (11)).

Вторая часть теоремы (при $N > \frac{1+\alpha}{\alpha}$) вытекает из первой.

Итак, доказываем первую часть теоремы ($1 < N \leq \frac{1+\alpha}{\alpha}$). Во-первых, покажем (по индукции), что все x_n (см. (7)) находятся в сфере (8). Имеем $\|x_1 - x_0\| = \|\Gamma_0 P(x_0)\| \leq \eta_0 < N\eta_0$ (см. условие а) и x_1 входит в сферу (8). Пусть для некоторого n $\|x_n - x_0\| \leq N\eta_0$. Применим вытекающее из (7) тождество

$$x_0 - x_{n+1} = \Gamma_0 [P(x_n) - P(x_0) - P'(x_0)(x_n - x_0)] + \Gamma_0 P(x_0).$$

В силу (5) имеем, учитывая условия а), б) и в) теоремы 1 ($x_n - x_0 \equiv \Delta x$):

$$\|x_0 - x_{n+1}\| \leq B_0 \frac{K}{1+\alpha} \|x_n - x_0\|^{1+\alpha} + \eta_0 \leq N\eta_0,$$

и, следовательно, x_{n+1} также входит в сферу (8).

Теперь оценим $\|x_{n+1} - x_n\|$. Из (7) вытекает тождество $x_{n+1} - x_n = -\Gamma_0 [P(x_n) - P(x_{n-1}) - P'(x_0)(x_n - x_{n-1})] = -[\varphi(x_n) - \varphi(x_{n-1})]$, где оператор $\varphi(x)$ равен:

$$\varphi(x) = \Gamma_0 [P(x) - P(x_{n-1}) - P'(x_0)(x - x_{n-1})].$$

Поэтому (см. (5), стр. 306)

$$\|x_{n+1} - x_n\| \leq q \|x_n - x_{n-1}\|, \quad \text{где } q = h_0 N^\alpha < 1, \quad (12)$$

потому что при $N < \frac{1+\alpha}{\alpha}$ имеем в силу (9)

$$q = h_0 N^\alpha \leq (1+\alpha) \frac{N-1}{N} < 1.$$

При $N = \frac{1+\alpha}{\alpha}$ в (9) надо исключить возможность равенства, и тогда снова $q < 1$.

Теперь сходимость $\{x_n\}$ очевидна: из (12) получаем

$$\|x_{n+1} - x_n\| \leq q^n \|x_1 - x_0\| = q^n \eta_0; \quad \|x_{n+l} - x_n\| \leq q^n \frac{1-q^l}{1-q} \eta_0.$$

В силу полноты X существует $\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = x^*$, и при $l \rightarrow \infty$ выводим оценку (10).

Переход к пределу при $n \rightarrow \infty$ в (7) дает, что $P(x^*) = 0$, т. е. x^* является решением уравнения (1). Докажем его единственность в сфере (8). Пусть \bar{x} — какое-нибудь решение (1) в сфере (8), $P(\bar{x}) = 0$. Применяя вытекающее из (7) тождество

$$x_{n+1} - \bar{x} = \Gamma_0 [P(\bar{x}) - P(x_n) - P'(x_0)(\bar{x} - x_n)],$$

находим точно так, как это проделано при выводе (12), что

$$\|x_{n+1} - \bar{x}\| \leq q \|x_n - \bar{x}\| \leq q^n \|x_1 - \bar{x}\|, \quad q < 1.$$

Вследствие единственности предела $\bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} x_n = x^*$. Теорема доказана, за исключением крайнего случая, когда при $N = \frac{1+\alpha}{\alpha}$ в (9) достигается равенство $h_0 = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^\alpha$ (и тогда в (12) $q = 1$). Сходимость приближений имеет место и в этом случае с другой, чем в (10), оценкой. Доказательство не приводим вследствие громоздкости.

Оценка (9) в условиях теоремы не может быть улучшена, что видно на примере вещественного уравнения (1)

$$P(x) = \frac{b}{1+\alpha} x^{1+\alpha} - x + 1 = 0;$$

$$x_0 = 0; \quad B_0 = \eta_0 = 1, \quad K = b \text{ (при любом } N), \quad h_0 = b. \quad (13)$$

Элементарный анализ показывает, что уравнение имеет решения лишь если $b = h_0 \leq \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^\alpha$ (при $b = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^\alpha$ имеется двойной корень $x_{1,2} = \frac{1+\alpha}{\alpha}$),

Замечание. Приведем другую форму теоремы 1. При заданном h_0 наименьшее возможное значение для N в (8), при котором выполняется (9), очевидно, найдется, если в (9) поставить знак равенства, т. е. это $N = N(h_0)$ определится из уравнения $\frac{h_0}{1+\alpha} N^{1+\alpha} - N + 1 = 0$ (ср. с (13)). При этом (см. (9) и начало доказательства теоремы) $h_0 \leq \max \varphi(N) = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^\alpha$. Итак, теорема 1 может быть дана в другом виде, отличающемся от приведенной выше формы следующим: в условии б) вместо (8) стоит сфера $\|x - x_0\| \leq N(h_0) \eta_0$ (определение $N(h_0)$ см. выше), и в условии в) h_0 удовлетворяет неравенству (11) вместо (9): $h_0 \leq \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^\alpha$. В частности, при $\alpha = 1$ приходим к известной теореме Л. В. Канторовича (см. (1), стр. 176).

Теорема 2. Пусть выполнено условие а) теоремы 1; пусть для $P'(x)$ выполнено условие Гёльдера (2) при любых x_1 и x_2 из сферы

$\|x - x_0\| \leq \frac{1}{1-s} \eta_0$, $s = \left(\frac{Q}{1+\alpha}\right)^{\frac{1}{1+\alpha}}$; пусть $B_0 K \eta_0^\alpha = h_0 \leq Q(\alpha)$, где $Q = Q(\alpha)$ — корень уравнения $1 - Q = \left(\frac{Q}{1+\alpha}\right)^{\frac{\alpha}{1+\alpha}}$ *. Тогда уравнение (1) имеет решение x^* в рассматриваемой сфере, и приближения (6) основного метода сходятся к x^* , причем $\|x_n - x^*\| \leq \frac{s^n}{1-s} \eta_0$ **; единственность решения имеет место в сфере более широкой

$$\|x - x_0\| \leq L_0 \eta_0, \text{ где } L_0 = \left(\frac{h_0}{1+\alpha}\right)^{-\frac{1}{1+\alpha}}; L_0 \geq s^{-1} \geq 2.$$

Замечание. При $\alpha = 1$ $Q(1) = 1/2$, и поэтому снова $h_0 \leq 1/2$ (1). В отличие от случая $\alpha = 1$, ограничения на h_0 при $\alpha < 1$ не одинаковы в теоремах 1 и 2 (в последней ограничения жестче). Приводим еще $Q(1/2) \cong 0,3718$; $Q(1/3) \cong 0,3071$.

3. Приводим дальнейшие результаты. Можно потребовать существование $\Gamma_x = [P'(x)]^{-1}$ не только в самой точке x_0 , но и в ее окрестности. В этом случае неравенство теоремы 2 расширяется до $h_0 < 1 + \alpha$. При этом неравенство $\|\Gamma_x\| \leq B$ и условие Гёльдера должны быть выпол-

нены в сфере $\|x - x_0\| \leq G(h_0) \eta_0$; здесь $G(h) = \sum \left(\frac{h}{1+\alpha}\right)^{\frac{(1+\alpha)^n - 1}{\alpha}}$.

Ряд теорем получается, если предположить, что существование решения x^* уже установлено каким-нибудь методом.

Предложения настоящего параграфа обобщают результаты И. П. Мысовских (2), получаемые здесь при $\alpha = 1$.

4. Ряд новых теорем о приближенном решении нелинейных интегральных уравнений и систем алгебраических уравнений может быть выведен конкретизацией доказанных в настоящей работе теорем.

Молотовский
горный институт

Поступило
3 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, 3, в. 6, 89 (1948). ² И. П. Мысовских, Вестн. Ленингр. ун-в., 11, 25 (1953). ³ J. Fenýő, Acta math. Acad. sci. Hung., 5, № 1—2, 85 (1954). ⁴ M. L. Stein, J. Res. Nat. Bur. Standard, 50, № 5, 277 (1953). ⁵ Л. А. Люстерник, В. И. Соболев, Элементы функционального анализа, 1951.

* Можно доказать, что $Q(\alpha) \geq \frac{\alpha}{1+\alpha}$, $s \leq \frac{1}{2}$, $\frac{1}{1-s} \leq 2$.

** При $h_0 < Q(\alpha)$ быстрота сходимости увеличивается.

И. И. ВОРОВИЧ

О МЕТОДЕ БУБНОВА — ГАЛЕРКИНА В НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ ПОЛОГИХ ОБОЛОЧЕК

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 IV 1956)

1. Рассматривается нелинейное функциональное уравнение вида:

$$\bar{\omega}_{tt} + K\bar{\omega}_t + A_1\bar{\omega} + A_2\bar{\omega} = \bar{F}(P, t), \quad (1)$$

где $\bar{\omega}$ — некоторая n -мерная вектор-функция точки P и параметра t ; P принадлежит k -мерной области Ω с границей Γ ; $0 \leq t \leq T$. Уравнения более общего вида, но линейные рассмотрены в ^(1,2).

Уравнение (1) будем рассматривать при некоторых однородных условиях на Γ и при начальных условиях

$$\bar{\omega}|_{t=0} = \bar{g}(P); \quad (2)$$

$$\bar{\omega}_t|_{t=0} = \bar{h}(P). \quad (3)$$

Введем множество вектор-функций $\bar{\omega}$, имеющих в Ω суммируемые с квадратом составляющие u, v, w, \dots, θ , и определим на нем скалярное произведение:

$$(\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2)_{H_{1\Omega}} = \int_{\Omega} (u_1 u_2 + v_1 v_2 + \dots + \theta_1 \theta_2) d\Omega.$$

Полученное пространство обозначим через $H_{1\Omega}$. Через $C_{\bar{\Omega}}$ обозначим множество всех непрерывных на $\bar{\Omega}$ вектор-функций: через $C_{\bar{Q}}$ — множество вектор-функций, непрерывных на $\bar{Q} = \bar{\Omega} \times [0, T]$.

Пусть A_1 — линейный положительно-определенный симметричный оператор, заданный на некотором плотном в $H_{1\Omega}$ множестве $E_1 \subset C_{\bar{\Omega}}$. Будем полагать, что каждая функция из E_1 удовлетворяет граничным условиям задачи. Пусть, далее, область значений $A_1 \subset C_{\bar{\Omega}}$. Введем на E_1 скалярное произведение:

$$(\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2)_{H_{2\Omega}} = (A_1 \bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2)_{H_{1\Omega}}. \quad (4)$$

Замыкание E_1 в норме (4) назовем $H_{2\Omega}$. Введем, далее, множество E_2 вектор-функций $\bar{\omega}(P, t)$ таких, что $\bar{\omega}(P, t)$ принадлежит E_1 при любом t , $0 \leq t \leq T$; $\bar{\omega}_t \in C_{\bar{Q}}$; $\|\bar{\omega}\|_{H_{2\Omega}}^2$ суммируема на $(0, T)$.

Зададим на E_2 скалярное произведение

$$(\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2)_H = \int_0^T [(\bar{\omega}_{1t}, \bar{\omega}_{2t})_{H_{1\Omega}} + (\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2)_{H_{2\Omega}}] dt. \quad (5)$$

Замыкание E_2 в норме (5) обозначим через H_{3Q} . Предположим, что каждый элемент $\bar{\omega} \in H_{3Q}$ принадлежит $H_{1\Omega}$ и как элемент $H_{1\Omega}$ является непрерывной функцией t на $[0, T]$. Пусть, далее, из соотношения $\bar{\omega}_n \xrightarrow{\text{сл}} \bar{\omega}_0$ в H_{3Q} вытекает $\bar{\omega}_n \Rightarrow \bar{\omega}_0$ в $H_{1\Omega}$ равномерно относительно $0 \leq t \leq T$. Будем считать, что нелинейный оператор $A_2 \bar{\omega}$ определен на E_1 , $A_2 \bar{\omega} \subset C_{\bar{\omega}}$ и, кроме того, на E_1 $A_1 + A_2 = \text{grad}_{H_{1\Omega}} \Phi$, где Φ — неотрицательный функционал, заданный на $H_{2\Omega}$ и удовлетворяющий условию: из $\Phi(\bar{\omega}) < r$ вытекает $\|\bar{\omega}\|_{H_{2\Omega}} \leq a(r)$; $a(r)$ конечна при конечных r . Оператор K будем считать линейным и ограниченным в $H_{1\Omega}$, причем $\int_0^T (K\bar{\omega}_t \cdot \bar{\omega}_t)_{H_{1\Omega}} dt < \infty$, если $\bar{\omega} \in H_{3Q}$. Далее, предположим, что $\int_0^T \|\bar{F}\|_{H_{1\Omega}}^2 dt < \infty$.

Уравнение (1) при определенных условиях может описывать движение некоторых механических систем; при этом $A_1 \bar{\omega}$ соответствует линейной части потенциальных сил; $A_2 \bar{\omega}$ — нелинейной части потенциальных сил; $K\bar{\omega}_t$ соответствует силам трения; $\bar{F}(P, t)$ — внешним силам. В ряде случаев все сформулированные выше требования оказываются с механической точки зрения вполне естественными.

Заметим, что движение механической системы может быть задано не уравнением (1), а каким-либо интегральным принципом механики, например принципом Остроградского — Гамильтона. Такое задание приводит к механически оправданному обобщенному решению уравнения и впервые использовано систематически в (3). Для его введения предположим, что имеет место соотношение:

$$\Phi(\bar{\omega}_0 + \bar{\omega}_1) - \Phi(\bar{\omega}_0) = \int_{\Omega} (A_3 \bar{\omega}_0 \cdot A_4 \bar{\omega}_1) d\Omega + \alpha, \quad (6)$$

если $\bar{\omega}_0, \bar{\omega}_1 \in H_{2\Omega}$, причем $\lim_{\|\bar{\omega}_1\|_{H_{2\Omega}} \rightarrow 0} \frac{|\alpha|}{\|\bar{\omega}_1\|_{H_{2\Omega}}} = 0$, если $\|\bar{\omega}_1\|_{H_{2\Omega}} \rightarrow 0$. В формуле (6) $A_3 \bar{\omega}_0$ — нелинейный оператор, переводящий $\bar{\omega}_0$ в некоторую b -мерную вектор-функцию с составляющими, суммируемыми в Ω с квадратом; $A_4 \bar{\omega}_1$ — линейный оператор, переводящий $\bar{\omega}_1$ в некоторую b -мерную вектор-функцию с составляющими, суммируемыми в Ω с квадратом.

Пусть, далее, $\int_{\Omega} (A_3 \bar{\omega}_0 \cdot A_4 \bar{\omega}_1) d\Omega$ и α — суммируемые на $(0, T)$ функции времени, если $\bar{\omega}_0, \bar{\omega}_1 \in H_{3Q}$, причем выполнены условия:

$$\lim_{\|\bar{\omega}_1\|_{H_{3Q}} \rightarrow 0} \frac{\int_0^T |\alpha| dt}{\|\bar{\omega}_1\|_{H_{3Q}}} = 0, \quad \text{если } \|\bar{\omega}_1\|_{H_{3Q}} \rightarrow 0;$$

$$\lim_{\|\bar{\omega}_1\|_{H_{3Q}} \rightarrow 0} \int_0^T \int_{\Omega} (A_3 \bar{\omega}_n \cdot A_4 \bar{\omega}_1) d\Omega dt = \int_0^T \int_{\Omega} (A_3 \bar{\omega}_0 \cdot A_4 \bar{\omega}_1) d\Omega dt,$$

если $\bar{\omega}_n \xrightarrow{\text{сл}} \bar{\omega}_0$ в H_{3Q} .

Назовем обобщенным решением уравнения (1) вектор-функцию $\bar{\omega}_0 \in H_{3Q}$, удовлетворяющую интегральному соотношению:

$$\int_0^T \left[-(\bar{\omega}_{0t} \cdot \bar{\omega}_{1t})_{H_{1\Omega}} + \int_{\Omega} (A_3 \bar{\omega}_0 \cdot A_4 \bar{\omega}_1) d\Omega + (K\bar{\omega}_{0t} - \bar{F}, \bar{\omega}_1)_{H_{1\Omega}} \right] dt - \int_{\Omega} \bar{\omega}_1(P, t) \bar{h}(P) d\Omega |_{t=0} = 0 \quad (7)$$

для всякой функции $\bar{\omega}_1$ из D^0 . D^0 есть замыкание в норме (5) подмножества вектор-функций из E_2 , каждая из которых равна нулю на $T - \delta \leq t \leq T$.

Начальное условие (2) должно выполняться в следующем смысле:

$$\lim \| \bar{g} - \bar{\omega}(P, t) \|_{H_{1\Omega}}|_{t \rightarrow 0} = 0. \quad (8)$$

При определенном выборе операторов A_3, A_4 введенное обобщенное решение будет удовлетворять принципу Остроградского — Гамильтона, чем и определяется его механический смысл.

Для фактического построения решения можно при изложенных выше условиях использовать метод Бубнова — Галеркина. Пусть $\bar{\chi}_1, \bar{\chi}_2, \dots$ — полная в $H_{2\Omega}$ и ортонормированная в $H_{1\Omega}$ система. Будем искать приближенное решение в виде

$$\bar{\omega}_m = \sum_{l=1}^m q_{ml} \bar{\chi}_l,$$

где q_{ml} определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \ddot{q}_{ml} &= - \frac{\partial \Phi}{\partial q_{ml}} - (K \bar{\omega}_{mt} \cdot \bar{\chi}_l)_{H_{1\Omega}} + (\bar{F} \cdot \bar{\chi}_l)_{H_{1\Omega}}; \quad q_{ml}(0) = (\bar{g} \cdot \bar{\chi}_l)_{H_{1\Omega}}; \\ \dot{q}_{ml}(0) &= (\bar{h} \cdot \bar{\chi}_l)_{H_{1\Omega}}. \end{aligned} \quad (9)$$

При сформулированных выше условиях справедливы следующие факты:

1) Система (9) имеет по меньшей мере одно решение на всем отрезке $[0, T]$ для каждого m .

2) Совокупность приближений $\bar{\omega}_m$ содержит слабо компактное в H_{3Q} подмножество $\bar{\omega}_m'$, каждая предельная точка которого есть обобщенное решение задачи в смысле (7), (8). На некоторых подмножествах, входящих в пространство H_{3Q} , обобщенное решение в смысле (7), (8) оказывается единственным.

2. В качестве приложения этих фактов рассмотрим две задачи из нелинейной теории колебаний оболочек.

Основные уравнения могут быть получены на основе соотношений, данных в (4), откуда и взяты обозначения:

$$u_{tt} - \Delta u - \frac{1+\nu}{1-\nu} \theta_x = \Phi_1 \{w\} + X; \quad v_{tt} - \Delta v - \frac{1+\nu}{1-\nu} \theta_y = \Phi_2 \{w\} + Y; \quad (10)$$

$$w_{tt} + D \nabla^4 w = \Phi_3(u, v, w) + Z; \quad \theta = u_x + v_y. \quad (11)$$

В уравнениях (10) Φ_1, Φ_2 — нелинейные дифференциальные операторы над w , а Φ_3 — нелинейный дифференциальный оператор над u, v, w .

Решение системы (10) — (11) будем искать при граничных условиях

$$u|_{\Gamma} = v|_{\Gamma} = 0; \quad (12)$$

$$w|_{\Gamma} = \frac{\partial w}{\partial n}|_{\Gamma} = 0 \quad (13)$$

и начальных условиях

$$u|_{t=0} = g_1(P); \quad v|_{t=0} = g_2(P); \quad u_t|_{t=0} = h_1(P); \quad v_t|_{t=0} = h_2(P); \quad (14)$$

$$w|_{t=0} = g_3(P); \quad w_t|_{t=0} = h_3(P). \quad (15)$$

$A_1 \bar{\omega}$ в данном случае имеет составляющие $-\Delta u - \frac{1+\nu}{1-\nu} \theta_x$; $-\Delta v - \frac{1+\nu}{1-\nu} \theta_y$; $D \nabla^4 w$; E_1 содержит $\bar{\omega}$, равные нулю в некоторой пограничной полосе Ω ,

причем u, v имеют непрерывные в $\bar{\Omega}$ вторые, а w — четвертые производные. $H_{1\Omega}, H_{2\Omega}, H_{3Q}$ определяются в соответствии с п. 1. Φ — потенциальная энергия изгиба и растяжения оболочки. Если считать, что $A_3\bar{\omega}_0, A_4\bar{\omega}_1$ имеют составляющие $A_3\bar{\omega}_0 (D\nabla^2\omega_0, N_{10}, S_0, N_{20})$; $A_4\bar{\omega}_1 (\nabla^2\omega_1, u_{1x} + \omega_{0x}\omega_{1x} + k_1\omega_1, v_{2y} + \omega_{0y}\omega_{1y} + k_2\omega_1, u_{1y} + v_{1x} + \omega_{0x}\omega_{1y} + \omega_{0y}\omega_{1x})$, то обобщенное решение (7), (8) при этом будет удовлетворять принципу Остроградского — Гамильтона. Здесь N_{10}, S_0, N_{20} — продольные усилия в оболочке; k_1 и k_2 — кривизны оболочки. При помощи теорем вложения (5), а также результатов (6, 7) можно показать, что все условия п. 1 выполнены, и могут быть сформулированы следующие теоремы.

Теорема 1. Пусть: 1) полая оболочка занимает в плане конечную область Ω ; Γ состоит из конечного числа кусков, на каждом из которых кривизна изменяется непрерывно; 2) k_1, k_2 непрерывно дифференцируемы

в $\bar{\Omega}$; 3) $\int_0^T \|\bar{F}\|_{H_{1\Omega}}^2 dt < \infty$; 4) $\bar{g} \in H_{2\Omega}$; 5) $\bar{h} \in H_{1\Omega}$. В этом случае система

(10) — (11) имеет по меньшей мере одно обобщенное решение в смысле (7), (8), причем множество B функций $\bar{\omega} \in H_{3Q}$, у которых $\omega_{xx}, \omega_{xy}, \omega_{yy}, u_{xx}, u_{xy}, u_{yy}, v_{xx}, v_{xy}, v_{yy}$ ограничены в существенном на \bar{Q} , содержит не более одного обобщенного решения нашей задачи.

Теорема 2. Пусть выполнены условия 1) — 5) теоремы 1 и $\bar{\chi}_1$ — система, полная в $H_{2\Omega}$, ортонормированная в $H_{1\Omega}$.

В этом случае: 1) система уравнений (9) метода Бубнова — Галеркина разрешима на $[0, T]$, каково бы не было T ; 2) совокупность приближений $\bar{\omega}_m$ слабо компактна в H_{3Q} ; 3) каждый слабый предел $\bar{\omega}_m$ в H_{3Q} есть обобщенное решение системы (10) — (11) в смысле (7), (8).

3. Очень часто возможно упростить систему (10) — (11), отбросив в (10) члены с u_{tt}, v_{tt} . В этом случае из (10) (после отбрасывания u_{tt}, v_{tt}) u, v выражаются через w . При этом (11) будет некоторым интегродифференциальным уравнением относительно w , которое и следует решать при граничных условиях (13) и начальных условиях (15). Вся теория п. 1 применима и здесь. $A_1 w = D\nabla^4 w$, E_1 содержит четырежды непрерывно дифференцируемые в $\bar{\Omega}$ функции, равные нулю в пограничной полосе. Если в качестве A_3 и A_4 взять операторы с составляющими $A_3 (D\nabla^2\omega_0, N_{10}\omega_{0x} + S_0\omega_{0y}, S_0\omega_{0x} + N_{20}\omega_{0y}, N_{10}k_1 + N_{20}k_2)$, $A_4 (\nabla^2\omega_1, \omega_{1x}, \omega_{1y}, \omega_1)$, то решение в смысле (7), (8) будет удовлетворять принципу Остроградского — Гамильтона. С помощью теорем вложения (5) и результатов из (6, 7) можно показать, что все условия п. 1 выполнены, откуда следует существование обобщенного решения нашей задачи и обоснование метода Бубнова — Галеркина. На некоторых множествах из H_{3Q} обобщенное решение оказывается единственным.

Ростовский государственный университет
им В. М. Молотова

Поступило
6 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Вишик, ДАН, 100, № 3 (1955). ² О. А. Ладыженская, ДАН, 102, № 2 (1955). ³ О. А. Ладыженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, М., 1953. ⁴ В. З. Власов, Общая теория оболочек, М.—Л., 1949. ⁵ С. Л. Соболев, Некоторые приложения функционального анализа в математической физике, Изд. ЛГУ, 1950. ⁶ С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, 38, 244 (1951). ⁷ С. М. Никольский, Матем. сборн., 33 (75), № 2, 261 (1953).

Е. В. ВОРОНОВСКАЯ

МЕТОД ФУНКЦИОНАЛОВ В ПРИЛОЖЕНИИ К ПОЛИНОМАМ
Н. И. АХИЕЗЕРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 11 V 1956)

Классические задачи на нахождение полиномов наименьшего отклонения, ведущие свое начало от П. Л. Чебышева и его школы, могут быть объединены следующей общей формулировкой.

Среди полиномов $P_n(x) = \sum_0^n p_i x^i$, коэффициенты которых удовлетворяют данным линейным зависимостям

$$\varphi_i(p_0, p_1, \dots, p_n) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (A)$$

найти тот полином $Y_n(x)$, который наименее отклоняется от нуля на интервале $[a, b]$, а также величину $L = \max_{[a, b]} |Y_n(x)|$. Условия (A) должны быть совместны и исключать возможность $Y_n(x) \equiv 0$; интервал $[a, b]$ в дальнейшем заменим интервалом $[0, 1]$. Доказано ⁽¹⁾, что любая задача с условиями (A) эквивалентна некоторой задаче с условием В. А. Маркова, т. е. искомый $Y_n(x)$ удовлетворяет и другой задаче, в которой условия

(A) заменены одной линейной неоднородной зависимостью $\sum_0^n p_i \mu_i = M$.

В свою очередь задача В. А. Маркова эквивалентна следующей задаче функционального анализа: найти полином $Q_n(x) = \sum_0^n q_i x^i$ с $\max_{[0, 1]} |Q_n(x)| = 1$,

на котором линейный функционал F , определенный числами $(\mu_i)_0^n$ на множестве полиномов n -й степени при $F(x^i) = \mu_i$ достигает своей нормы N , т. е. $F(Q_n) = \pm N$. Отрезок заданных чисел $(\mu_i)_0^n$ называется отрезком-функционалом, а $Q_n(x)$ — его экстремальным или обслуживающим полиномом.

Основные характеристики экстремального полинома суть: его степень n , число S его точек отклонения (σ_i) на $[0, 1]$, число p интервалов (σ_i, σ_{i+1}) , для которых имеет место $Q_n(\sigma_i) = Q_n(\sigma_{i+1})$. Эти характеристики образуют паспорт полинома, обозначенный нами $[n, s, p]$. Основы метода изучения и построения полиномов $Q_n(x)$ посредством самих отрезков-функционалов, их определяющих, изложены нами в ⁽²⁾. В ⁽³⁾ были показаны приложения этого метода к исследованию экстремальных полиномов паспорта $[n, n, 0]$ (полиномы Е. И. Золотарева) и паспорта $[n, n, 1]$ (см. также ⁽¹⁾).

Целью настоящей заметки является исследование этим же методом полиномов паспорта $[n, n-1, 0]$ и их отождествление с классом полиномов, полученных Н. И. Ахиезером в одной из его экстремальных задач ⁽⁴⁾. Метод автора приводит к построению системы дифференциальных уравнений, интегралами которых являются коэффициенты упомянутых полиномов, зависящие от двух переменных параметров.

после чего обозначим:

$$A_n(x, \vartheta_1, \vartheta_2) = \bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2) = \sum_0^n y_i(\theta_1, \theta_2) x^i;$$

$\sigma_i = \sigma_i(\theta_1, \theta_2)$, $i = 1, 2, \dots, n-1$, суть точки интервала $[0, 1]$, в которых $\bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2) = \pm 1$.

Пусть $R_{n-1}(x, \theta_1, \theta_2) = \prod_1^{n-1} (x - \sigma_i) = \sum_1^{n-2} \alpha_i x^i + x^{n-1}$ ($\alpha_0 = 0$) есть резольвента полинома \bar{A}_n .

Теорема 3. Формулы, выражающие зависимость между параметрами отрезков (2) и новыми параметрами θ_1, θ_2 , таковы:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= -\frac{\partial y_{n-2}}{\partial \theta_1}; \quad \vartheta_2 = -\frac{\partial y_{n-2}}{\partial \theta_2}; \quad \vartheta_1^{(1)} = \frac{\partial y_{n-3}}{\partial \theta_1}; \quad \vartheta_2^{(1)} = \frac{\partial y_{n-3}}{\partial \theta_2}; \quad \dots \\ \dots, \vartheta_1^{(n-3)} &= (-1)^{n-2} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_1}; \quad \vartheta_2^{(n-3)} = (-1)^{n-2} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Теорема 4. Резольвента $R_{n-1}(x, \theta_1, \theta_2)$ и полином $\bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2)$ связаны следующими дифференциальными зависимостями:

$$R_{n-1}(x, \theta_1, \theta_2) = \frac{\partial \bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2)}{\partial \theta_1}; \quad (5)$$

$$\left(x - \frac{\partial y_{n-2}}{\partial \theta_1}\right) R_{n-1}(x, \theta_1, \theta_2) = \frac{\partial \bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2)}{\partial \theta_2}. \quad (6)$$

Отсюда

$$\frac{\partial \bar{A}_n}{\partial \theta_2} = \left(x - \frac{\partial y_{n-2}}{\partial \theta_1}\right) \frac{\partial \bar{A}_n}{\partial \theta_1}. \quad (7)$$

Равенство (7) распадается на $n-2$ дифференциальных уравнений первого порядка с $n-2$ неизвестными y_1, y_2, \dots, y_{n-2} . Дополнительные (граничные) условия определяются из уравнений кривых, ограничивающих G — область существования полиномов $A_n(x, \vartheta_1, \vartheta_2)$ (они же $\bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2)$); на этой границе полиномы A_n превращаются в полиномы другого паспорта с бóльшим числом S узлов ($n \leq S \leq n+1$). Эти последние полиномы уже изучены и аналитически построены ⁽¹⁾.

Достойно внимания, что зависимость (5) оказалась для полиномов паспорта $[n, n-1, 0]$ такой же ⁽¹⁾, что и для полиномов высших паспортов $[n, n, 0]$ и $[n, n, 1]$.

Помимо уравнений (7), полиномы $\bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2)$ подчиняются следующей зависимости:

$$R_{n-1}(x, \theta_1, \theta_2) = \frac{\partial \bar{A}_n}{\partial x} \frac{(x-1)x}{n\theta_2(x-\gamma)(x-\delta)}; \quad (8)$$

γ и δ обозначают оба корня $\frac{\partial \bar{A}_n}{\partial x}$, не входящие в число узлов (σ_i). После исключения R_{n-1} получим переопределенную систему дифференциальных уравнений (7) и (8).

Само существование семейства $\bar{A}_n(x, \theta_1, \theta_2)$ и его заранее изученные свойства гарантируют совместность всех дифференциальных зависимостей и всех дополнительных условий, какова бы ни была степень их переопределенности.

Отметим в заключение связь полиномов $P_n(x) = \sum_0^n p_i x^i$ с полиномами, построенными Н. И. Ахиезером для решения одной из его экстремальных задач ⁽⁴⁾.

Задача Н. И. Ахиезера. Среди полиномов $P_n(x) = \sum_0^n p_i x^i$, удовлетворяющих условиям $p_n = 1$; $p_{n-1} = \lambda_1$; $p_{n-2} = \lambda_2$, найти тот полином $Y_n(x, \lambda_1, \lambda_2)$, который на интервале $[-1, +1]$ наименее отклоняется от нуля, а также величину $L(\lambda_1, \lambda_2) = \max_{[-1, +1]} |Y_n|$.

Теорема 5. Множество полиномов

$$\left\{ \frac{Y_n(2x-1, \lambda_1, \lambda_2)}{L} \right\} \quad (I)$$

совпадает с семейством полиномов $\{Q_n(x, \vartheta_1, \vartheta_2)\}$; в частности, подмножество $(I') \subset (I)$, содержащее полиномы с $(n-1)$ точками отклонения, в числе которых находятся точки 0 и 1, совпадает с полиномами $A_n(x, \vartheta_1, \vartheta_2)$. Зависимости между параметрами этих двух семейств таковы:

$$\vartheta_1 = \frac{n-1}{2} + \frac{\frac{\partial L}{\partial \lambda_1}}{2 \frac{\partial L}{\partial \lambda_2}}; \quad \vartheta_2 = \frac{n(n-1)}{8} - \frac{\lambda_2}{4} + \frac{(n-1) \frac{\partial L}{\partial \lambda_1} + L}{4 \frac{\partial L}{\partial \lambda_2}}. \quad (9)$$

Ленинградский институт
авиационного приборостроения

Поступило
9 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Вороновская, Экстремальные полиномы конечных функционалов, Автореферат, Л., 1955. ² Е. В. Вороновская, ДАН, 99, № 1 (1954). ³ Е. В. Вороновская, ДАН, 99, № 2 (1954). ⁴ Н. И. Ахиезер, Изв. Физ.-матем. общ. при Казанск. унив., сер. 3, 3 (1928).

М. М. ЛАВРЕНТЬЕВ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ УТОЧНЕНИЯ ВНУТРЕННИХ ТЕОРЕМ ЕДИНСТВЕННОСТИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 12 V 1956)

Известная теорема Карлемана ⁽¹⁾ дает возможность оценить сверху модуль аналитической функции в ограниченной области через максимум ее модуля во всей области и через максимум ее модуля на куске границы области. Эта теорема является количественным уточнением следующей классической граничной теоремы единственности: аналитическая функция, равная нулю на некотором куске границы, тождественно равна нулю. В настоящей заметке приводятся количественные уточнения внутренних теорем единственности для аналитических и гармонических функций.

1. Пусть $f(z)$ — функция, аналитическая в единичном круге D , и A — множество точек, сходящихся к некоторой точке внутри D . Пусть, кроме того, функция $f(z)$ удовлетворяет следующим неравенствам:

$$|f(z)| \leq 1 \quad \text{всюду в } D; \quad |f(z)| \leq \varepsilon \quad \text{на множестве } A.$$

Оценим по модулю $f(z)$ в произвольной внутренней точке D .

Отобразим конформно единичный круг сам в себя так, чтобы часть множества A перешла в последовательность чисел a_1, \dots, a_n, \dots , сходящуюся к некоторому числу a , причем $|a_k| \leq |a_{k+1}|$ ($k = 1, \dots, \infty$).

Сформулируем основную лемму, при помощи которой будут получены искомые оценки.

Лемма. Пусть $m(\rho)$ — минимум модуля функции $f(z)$ по переменному φ при фиксированном ρ ($\rho = |z|$, $\varphi = \arg z$). Тогда для любого k имеет место один из двух случаев:

1) Существует такое ρ_k^* , $|a_k| \leq \rho_k^* \leq |a_{k+2}|$, что $m(\rho_k^*) = 0$, т. е. функция $f(z)$ обращается в нуль в некоторой точке кольца $|a_k| \leq |z| \leq |a_{k+2}|$.

2) На одном из двух отрезков: $|a_k| \leq \rho \leq |a_{k+1}|$, $|a_{k+1}| \leq \rho \leq |a_{k+2}|$ справедливо неравенство $m(\rho) \leq \varepsilon$.

Доказательство леммы основано на неравенстве

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u(\varphi^*, \rho) \geq -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} u(\varphi^*, \rho),$$

где $u = -\ln |f(z)|$; φ^* — значение угла, при котором функция $u(\rho, \varphi)$ достигает максимума при данном ρ .

Перейдем к выводу искомых оценок. Оценим по модулю значение $f(z)$ в некоторой точке z_0 . Пусть $\rho_1 = |a_1|$, $\rho_2 = |a_{k_1}|$, где $|a_{k_1}|$ — наименьшее из чисел $|a_n|$ ($n = 2, \dots, \infty$), удовлетворяющее неравенству $|a_{k_1}| \geq \rho_1 + l$,

и $l = 4\pi \frac{1+|z_0|}{1-|z_0|} \ln \frac{1+|z_0| \cdot |a|}{|z_0|+|a|} \frac{1}{\ln \frac{1}{\varepsilon}}$, где $|a_{k_2}|$ — наименьшее из чисел

$|a_n|$ ($n = k_1 + 1, \dots, \infty$), удовлетворяющее неравенству $|a_{k_2}| \geq \rho_2 + l$, и т. д. Пусть: $\rho_{2n+1} + l > a$ или $\rho_{2n+2} + l > a$, т. е. нельзя указанным выше образом получить число ρ_{2n+3} . Рассмотрим тройки чисел ρ_{2k-1} , ρ_{2k} , ρ_{2k+1} ($k = 1, \dots, \infty$). Из сформулированной выше леммы следует, что для каждой тройки чисел ρ_{2k-1} , ρ_{2k} , ρ_{2k+1} имеет место один из двух случаев леммы. Предположим, что для p троек имеет место случай 1) леммы и, соответственно, для $n - p$ троек имеет место случай 2).

Из того, что функция $f(z)$ имеет в круге $|z| \leq |a|$ p нулей и из того, что $|f(z)| \leq 1$ в единичном круге, следует, что справедливо неравенство

$$|f(z_0)| \leq \left[\frac{|a| + |z_0|}{1 + |a| \cdot |z_0|} \right]^p. \quad (1)$$

Далее, исходя из того, что для $n - p$ троек имеет место случай 2), нетрудно показать, что справедливо следующее неравенство:

$$\ln |f(z_0)| \leq u(z_0),$$

где $u(z)$ — гармоническая функция, равная $\ln \varepsilon$ на дуге единичной окружности длиной $(n - p) \frac{l}{2}$ с серединой в точке $-\frac{z_0}{|z_0|}$ и равная нулю на остальной части единичной окружности.

Непосредственно вычисляя число $u(z_0)$ при помощи интеграла Пуассона, получим

$$u(z_0) = \frac{l}{4\pi} \frac{1 - |z_0|}{1 + |z_0|} \ln \varepsilon,$$

откуда

$$|f(z_0)| \leq \varepsilon^{\frac{l}{4\pi} \frac{1 - |z_0|}{1 + |z_0|}}$$

или

$$|f(z_0)| \leq \left[\frac{|z_0| + |a|}{1 + |z_0| \cdot |a|} \right]^{n-p}. \quad (2)$$

Из неравенств (1) и (2) следует, что функция $f(z)$ в точке z_0 удовлетворяет неравенству

$$|f(z_0)| \leq \left[\frac{|z_0| + |a|}{1 + |z_0| \cdot |a|} \right]^{\frac{n}{2}}. \quad (3)$$

Очевидно, что число n стремится к бесконечности при $\varepsilon \rightarrow \infty$ со скоростью, зависящей от множества A . Таким образом, функция $\left[\frac{|z_0| + |a|}{1 + |z_0| \cdot |a|} \right]^{\frac{n}{2}}$ является мажорантой для всех аналитических функций, не превосходящих по модулю 1 в единичном круге и не превосходящих по модулю ε на множестве A .

Аналогичные рассуждения можно провести и в случае, когда предельная точка не лежит на границе единичного круга, если соответствующая функция Бляшке для данного множества обращается в нуль. В этом случае, однако, не удастся получить мажоранту в виде формулы.

2. Пусть $u(z)$ — функция, гармоническая в единичном круге D . Легко видеть, что если функция $u(z)$ обращается в нуль на каком-нибудь куске замкнутой внутри D аналитической кривой Γ , то она тождественно равна нулю. Действительно, функция $u(z)$ на кривой Γ есть аналитическая функция длины Γ и равна нулю на куске Γ . Значит, она равна нулю на всей Γ , внутри Γ и, следовательно, во всей области D . Мы приведем количественное уточнение указанной теоремы единственности в случае, когда Γ есть окружность с центром в начале координат.

Итак, пусть $u(z)$ удовлетворяет следующим неравенствам:

$$|u(z)| \leq 1 \quad \text{всюду в } D; \quad (4)$$

$$|u(z)| \leq \varepsilon \quad \text{при } |z| = r, \arg z \leq \alpha, \arg z \geq 2\pi - \alpha. \quad (5)$$

Оценим $u(z)$ по модулю в произвольной точке окружности $|z| = r$. Пусть $u(e^{i\varphi}) = f(\varphi)$. Тогда по формуле Пуассона

$$u(e^{\ln r + i\varphi}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{(1-r^2) f(t) dt}{1+r^2-2r \cos(t-\varphi)}.$$

Обозначим через $w(\omega)$ следующую функцию комплексного переменного $\omega = \varphi + i\psi$:

$$w(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{(1-r^2) f(t) dt}{1+r^2-2r \cos(t-\omega)}.$$

Легко видеть, что $w(\omega)$ есть функция, аналитическая в полосе

$$|\psi| \leq H(r) < \ln \frac{1+r^2}{2r}, \quad (6)$$

удовлетворяет в этой полосе неравенству

$$|w(\omega)| \leq \frac{1-r^2}{1+r^2-2re^H} \quad (7)$$

и

$$w(\varphi) = u(e^{\ln r + i\varphi}). \quad (8)$$

Из равенства (8) и из неравенств (4), (5) следует, что

$$|w(\varphi)| \leq \varepsilon, \quad |\varphi| \leq \alpha, \quad (9)$$

$$|w(\varphi)| \leq 1. \quad (10)$$

Обозначим $p(\omega) = \ln |w(\omega)|$. Используя неравенства (9), (10) и формулу Палатини⁽²⁾, можно показать, что гармоническая функция $p(\omega)$ на прямых $\psi = \pm H/2$ удовлетворяет следующему неравенству:

$$p(\omega) \leq \frac{\pi^2}{H^3} e^{-\frac{\pi^2}{H}} \ln \varepsilon \cdot \alpha + \ln \frac{1-r^2}{1+r^2-2re^H} \frac{H}{2}. \quad (11)$$

Следовательно:

$$|w(\omega)| \leq q(r) \varepsilon^{\gamma(r)\alpha} \left(\omega = \varphi \pm i \frac{H}{2} \right),$$

и, значит, по принципу максимума

$$|u(e^{\ln r + i\varphi})| \leq q(r) \varepsilon^{\gamma(r)\alpha}, \quad (12)$$

где $q(r)$ и $\gamma(r)$ — некоторые функции радиуса r .

Оценку для функции $u(z)$ в произвольной точке D можно получить из неравенства (12) при помощи теоремы Адамара о трех кругах. Аналогичные оценки можно получить и для гармонических функций в пространстве.

Поступило
27 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Carleman, *Leçons sur les fonctions quasi-analytiques*, Paris, 1926.
² М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, *Методы теории функций комплексного переменного*, 1951.

О. В. САРМАНОВ

НЕОБХОДИМЫЕ И ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ДИСКРЕТНОГО ПРЕДЕЛЬНОГО ЗАКОНА У ЦЕПИ МАРКОВА ИЗ ДВУХ СОСТОЯНИЙ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 24 III 1956)

Рассмотрим неограниченную последовательность серий испытаний, имеющих два возможных исхода (состояния) A и \bar{A} и связанных в простую неоднородную цепь Маркова, причем n -я серия состоит из n испытаний.

Пусть $p_{1,n}$ — вероятность A в первом испытании; $\alpha_{k,n}, \beta_{k,n}$ ($k=2, 3, \dots, n$) — вероятности перехода, соответственно, от A и от \bar{A} в $(k-1)$ -м испытании к A в k -м испытании и $P_{s,n}$ — вероятность s -кратного появления A в серии из n испытаний.

Мы говорим, что у последовательности серий испытаний существует дискретное предельное распределение вероятностей, если существуют пределы

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_{s,n} = P_s, \quad s = 0, 1, 2, \dots, \quad (1)$$

причем предельные вероятности P_s удовлетворяют условию

$$\sum_{s=0}^{\infty} P_s = 1. \quad (2)$$

Предельное распределение вероятностей мы будем искать лишь при условии, что соблюдены следующие два предварительных требования:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_{1,n} = p_1 \quad (0 \leq p_1 \leq 1); \quad (3)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sup_{2 \leq k \leq n} \beta_{k,n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \beta^{(n)} = 0. \quad (4)$$

Оценивая $P_{s,n}$ сверху, легко доказать следующую лемму.

Лемма. Если $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=2}^n \beta_{i,n} = \infty$, причем при достаточно больших n

$\beta^{(n)} \leq \beta < 1$, то дискретного предельного распределения не существует, так как все $P_s = 0$ ($s = 0, 1, 2, \dots$).

Основная теорема. При соблюдении условий (3), (4) для существования пределов (1) (при любом значении предельной начальной вероятности $0 \leq p_1 \leq 1$) необходимо и достаточно существование следующих пределов:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=2}^n \beta_{i,n} = \gamma < \infty, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=2}^{n-k} \beta_{i,n} \alpha_{i+1,n} \alpha_{i+2,n} \dots \alpha_{i+k,n} = \gamma_{k+1}, \quad (5)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots;$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_{2,n} \alpha_{3,n} \dots \alpha_{k,n} = \pi_k, \quad k = 2, 3, 4, \dots, \quad (6)$$

а для соблюдения (2) необходимо и достаточно соблюдение следующих условий:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \pi_h = \pi_0 = 0; \quad (7)$$

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \gamma_h = \gamma_0 = 0. \quad (8)$$

Доказательство. Будем последовательно находить пределы развернутых выражений $P_{s,n}$ при $s = 0, 1, 2, \dots$

Пусть $s = 0$. В силу (3)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_{0,n} = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 - p_1, n) \prod_{i=2}^n (1 - \beta_{i,n}) = (1 - p_1) \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=2}^n (1 - \beta_{i,n}).$$

В силу (4), существование предела $\lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=2}^n (1 - \beta_{i,n})$ эквивалентно

существованию предела $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=2}^n \beta_{i,n}$.

Пусть выполнено первое из условий (5), тогда

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_{0,n} = P_0 = (1 - p_1) e^{-\gamma}. \quad (9)$$

Пусть, наоборот, при каком-нибудь $p_1 < 1$, например при $p_1 = 0$, существует дискретное предельное распределение и, в частности, существует $\lim_{n \rightarrow \infty} P_{0,n} = P_0$; тогда существует предел $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=2}^n \beta_{i,n} = \gamma < \infty$, ибо, согласно лемме, равенство $\gamma = \infty$, возможное лишь при $P_0 = 0$, не может иметь места (следовательно, при $p_1 < 1$ необходимо $P_0 > 0$).

Пусть $s = 1$. Теперь мы уже будем пользоваться первым из условий (5), необходимость которого доказана раньше.

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} P_{1,n} &= p_1 e^{-\gamma} (1 - \lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_{2,n}) + \\ &+ (1 - p_1) e^{-\gamma} \left[\gamma - \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=2}^{n-1} \beta_{i,n} \alpha_{i+1,n} \right]. \end{aligned}$$

Если выполнено второе из условий (5) и первое из условий (6), то $\lim_{n \rightarrow \infty} P_{1,n}$ существует и равен

$$P_1 = p_1 e^{-\gamma} (1 - \pi_2) + (1 - p_1) e^{-\gamma} (\gamma - \gamma_2). \quad (9')$$

Если, наоборот, существуют при $p_1 = 0$ и при $p_1 = 1$ пределы $P_{0,n}$ и $P_{1,n}$, то при $p_1 = 1$ мы убеждаемся в существовании предела $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_{2,n} = \pi_2$,

а при $p_1 = 0$ мы убеждаемся в существовании предела $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=2}^{n-1} \beta_{i,n} \alpha_{i+1,n} = \gamma_2$.

Дальнейшие рассуждения проходят по индукции, причем из существования первых $l+1$ пределов (5) и первых l пределов (6) следует существование первых $l+1$ пределов (1) при любом p_1 . Наоборот, из существования первых $l+1$ пределов (1) как при $p_1 = 0$, так и при $p_1 = 1$ вытекает существование первых $l+1$ пределов (5) и первых l пределов (6).

Введем обозначения:

$$Q_{s, k} = \sum_{\substack{k_1+k_2+\dots+k_l=k \\ k_1r_1+k_2r_2+\dots+k_lr_l=s \\ r_i \neq r_j}} \frac{k!}{k_1! \cdot k_2! \cdot \dots \cdot k_l!} (\gamma_{r_1} - \gamma_{r_1+1})^{k_1} (\gamma_{r_2} - \gamma_{r_2+1})^{k_2} \dots \dots (\gamma_{r_l} - \gamma_{r_l+1})^{k_l} \quad (10)$$

$$(k = 1, 2, \dots, s; \quad \gamma_1 = \gamma);$$

$$R_{s, k} = \sum_{\substack{k_1+k_2+\dots+k_l=k \\ r+r_1k_1+r_2k_2+\dots+r_lk_l=s \\ r_i \neq r_j}} \frac{k!}{k_1! \cdot k_2! \cdot \dots \cdot k_l!} (\pi_r - \pi_{r+1}) \times \\ \times (\gamma_{r_1} - \gamma_{r_1+1})^{k_1} (\gamma_{r_2} - \gamma_{r_2+1})^{k_2} \dots (\gamma_{r_l} - \gamma_{r_l+1})^{k_l} \quad (11)$$

$$(k = 0, 1, 2, \dots, s-1; \quad \gamma_1 = \gamma; \quad \pi_1 = 1),$$

где суммирование распространено на все целые положительные r, k_i, r_i , удовлетворяющие всем условиям, указанным под знаком суммы. Развернутое выражение P_s при $s \geq 1$ можно представить в следующем виде:

$$P_s = p_1 e^{-\gamma} \sum_{k=0}^{s-1} \frac{R_{s, k}}{k!} + (1 - p_1) e^{-\gamma} \sum_{k=1}^s \frac{Q_{s, k}}{k!}, \quad s = 1, 2, \dots \quad (9'')$$

Переходим к проверке тождества (2).

$$\sum_{s=0}^{\infty} P_s = p_1 e^{-\gamma} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda_k}{k!} + (1 - p_1) e^{-\gamma} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\mu_k}{k!} \right\}, \quad (12)$$

где

$$\mu_k = \sum_{s=k}^{\infty} Q_{s, k} \quad (k = 1, 2, 3, \dots); \quad (13)$$

$$\lambda_k = \sum_{s=k+1}^{\infty} R_{s, k} \quad (k = 0, 1, 2, \dots), \quad (14)$$

причем

$$\mu_1 = \mu = \sum_{s=1}^{\infty} Q_{s, 1} = \sum_{s=1}^{\infty} (\gamma_s - \gamma_{s+1}) = \gamma - \lim_{k \rightarrow \infty} \gamma_k = \gamma - \gamma_0 \leq \gamma,$$

$$\lambda_0 = \lambda = \sum_{s=1}^{\infty} R_{s, 0} = \sum_{s=1}^{\infty} (\pi_s - \pi_{s+1}) = 1 - \lim_{k \rightarrow \infty} \pi_k = 1 - \pi_0 \leq 1$$

(напомним, что $\gamma_1 = \gamma, \pi_1 = 1$).

Кроме того, легко доказать по индукции, что

$$\mu_k = \mu^k \quad (k = 1, 2, \dots), \quad (15)$$

$$\lambda_k = \lambda \mu^k \quad (k = 0, 1, 2, \dots). \quad (16)$$

Отсюда

$$\sum_{s=0}^{\infty} P_s = p_1 e^{-\gamma} \lambda e^{\mu} + (1 - p_1) e^{-\gamma} e^{\mu} = p_1 (1 - \pi_0) e^{-\gamma_0} + (1 - p_1) e^{-\gamma_0}. \quad (17)$$

Пусть теперь известно, что выполнены условия (7) и (8); тогда выполнено условие (2).

Если, наоборот, соблюдено условие (2), то, в силу (17), необходимо соблюдены (7) и (8), причем (9) необходимо при любом p_1 , а (7) — при любом $p_1 > 0$. Теорема доказана.

Характеристическая функция предельного распределения имеет вид

$$\varphi(t) = \sum_{s=0}^{\infty} P_s e^{its} = e^{\mu(t) - \gamma} \{1 + p_1 [\lambda(t) - 1]\}, \quad (18)$$

где

$$\mu(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (\gamma_k - \gamma_{k+1}) e^{ikt}, \quad \lambda(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (\pi_k - \pi_{k+1}) e^{ikt} \quad (19)$$

(здесь, как и раньше, $\gamma_1 = \gamma$, $\pi_1 = 1$). Ряды (19) абсолютно и равномерно сходятся при любом вещественном t .

Замечание 1. Если цепь однородна, причем $\alpha_{k,n} = \alpha_n \rightarrow \alpha < 1$, $(n-1)\beta_{k,n} = (n-1)\beta_n \rightarrow \gamma < \infty$ при $n \rightarrow \infty$, то

$$\varphi(t) = \left\{1 + p_1 \frac{e^{it} - 1}{1 - \alpha e^{it}}\right\} \exp \left\{-\gamma \frac{1 - e^{it}}{1 - \alpha e^{it}}\right\}. \quad (20)$$

Это распределение приводится в работах ^(1,2).

Замечание 2. Характеристическая функция, аналогичная (18), найдена ранее Купманом в работе ⁽¹⁾, однако в этой работе существование предельного распределения доказано при ряде дополнительных условий, не являющихся необходимыми. Так, в работе ⁽¹⁾ требуется конечность математического ожидания m числа появлений события A , что излишне, как это видно из следующего примера.

Пример. Пусть $\alpha_{k,n} = \alpha_k = \frac{k-1}{k}$, $\beta_{k,n} = \beta_n = \frac{1}{n^2}$, $k = 2, 3, \dots$. Тогда $\gamma = 0$, $\gamma_k = 0$, $\pi_k = \frac{1}{k}$, $k = 2, 3, \dots$. Все условия теоремы выполнены, причем

$$P_0 = 1 - p_1, \quad P_s = p_1 \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s+1} \right), \quad s = 1, 2, 3, \dots,$$

$$\varphi(t) = 1 - p_1 + p_1 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{ikt}}{k(k+1)}.$$

Но математического ожидания m не существует, так как ряд $\sum_{s=0}^{\infty} s P_s = p_1 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s+1}$ расходится.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
23 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. О. К о о р м а н, Trans. Am. Math. Soc., **70**, 277 (1951). ² Р. Л. Д о б р у ш и н, Изв. АН СССР, сер. матем., **17**, 291 (1953).

С. Н. СЛУГИН

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЧАПЛЫГИНСКОГО ТИПА ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ ОПЕРАТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 V 1956)

Целью настоящей заметки является приложение теоремы 2 из работы автора ⁽¹⁾ к некоторым видам уравнений.

1. В применении метода С. А. Чаплыгина ⁽²⁾ и его различных видоизменений (например ⁽³⁾) для уравнения

$$y' - f(t, y) = 0, \quad y(t_0) = \alpha \quad (1)$$

либо предполагается знакопостоянство df/dy или $\partial^2 f/\partial y^2$, либо используются в алгоритме приближений линейные дифференциальные уравнения с переменными коэффициентами, что создает известные трудности в практическом проведении процесса. Заменим условие знакопостоянства df/dy более естественным условием ограниченности и воспользуемся линейными уравнениями с числовыми коэффициентами.

Пусть существуют непрерывные функции y_0, \bar{y}_0 , для которых при $t \geq t_0$ выполняются соотношения $\underline{y}_0(t) \leq \bar{y}_0(t)$, $\underline{y}'_0 - f(t, \underline{y}_0) \leq 0 \leq \bar{y}'_0 - f(t, \bar{y}_0)$, $y_0(t_0) = \bar{y}_0(t_0) = \alpha$. Если функция $f(t, y)$ непрерывна по t и если $C > \partial f/\partial y \geq -A$ ($C > 0$) для всех функций $y(t)$ ($\underline{y}_0 \leq y \leq \bar{y}_0$), то, полагая $\Gamma(\Delta y(t)) = \Delta y' + A\Delta y$, $\Lambda(\Delta y(t)) = \Delta y' - C\Delta y$, $\Delta y(t_0) = 0$, по теореме 2 ⁽¹⁾ получим алгоритм для верхних и нижних приближений

$$y_{n+1} = \alpha e^{A(t_0-t)} + \int_{t_0}^t [Ay_n(\tau) + f(\tau, y_n(\tau))] e^{A(\tau-t)} d\tau,$$

равномерно сходящихся к единственному решению уравнения (1). Быстрота сходимости процесса — порядка общего члена экспоненциального ряда, а именно: при $A < 0$

$$\bar{y}_n - \underline{y}_n \leq \frac{(BC)^n (t - t_0)^n}{n!} \max(\bar{y}_0 - \underline{y}_0),$$

где $B = e^{A(t_0-t_1)}$ (при $t_0 \leq t \leq t_1$). Если же $A \geq 0$, то

$$\bar{y}_n - \underline{y}_n \leq \frac{(A+C)^n (t - t_0)^n}{n!} \max(\bar{y}_0 - \underline{y}_0).$$

2. Для системы

$$y'_k = f_k(t, y_1, y_2, \dots, y_m), \quad y_k(t_0) = \alpha_k \quad (k = 1, 2, \dots, m) \quad (2)$$

применение алгоритмов чаплыгинского типа (например ⁽⁴⁾ в применении к системе (2)) предполагает условие $\partial f_i/\partial y_k > 0$ при всех i и k . Это требование можно несколько ослабить.

Пусть существуют непрерывные функции $\underline{y}_{k0}, \bar{y}_{k0}$, для которых при $t \geq t_0$ выполнены соотношения $\underline{y}_{k0}(t) \leq \bar{y}_{k0}(t)$, $\underline{y}_{k0}(t_0) = \bar{y}_{k0}(t_0) = \alpha_k$, $\underline{y}'_{k0} - f_k(t, \underline{y}_{10}, \dots, \underline{y}_{m0}) \leq 0 \leq \bar{y}'_{k0} - f_k(t, \bar{y}_{10}, \dots, \bar{y}_{m0})$ ($k = 1, \dots, m$). Пусть функции f_k непрерывны по t и $C > \frac{\partial f_i}{\partial y_k} \geq 0$ ($i \neq k$); $C \geq \frac{\partial f_k}{\partial y_k} \geq -A_k$ для всех y_k ($\underline{y}_{k0} \leq y_k \leq \bar{y}_{k0}$). Беря в качестве операторов Γ и Λ , соответственно, линейные дифференциальные преобразования $\Delta y'_k + A_k \Delta y_k$, $\Delta y'_k - C \sum_{i=1}^m \Delta y_i$ ($\Delta y_k(t_0) = 0$; $k = 1, \dots, m$), по теореме 2 (1) получим алгоритм

$$y_{k(n+1)} = \alpha_k e^{A_k(t_0-t)} + \int_{t_0}^t [A_k y_{kn} + f_k(\tau, y_{1n}, \dots, y_{mn})] e^{A_k(\tau-t)} d\tau \quad (3)$$

($k = 1, \dots, m$; $n = 0, 1, 2, \dots$). Решение системы (2) единственно.

Можно показать, что имеет место такая же оценка быстроты сходимости процесса, как и в предыдущем случае. При $m = 2$ алгоритм (3) и требуемые условия близки к алгоритму и условиям Б. Н. Бабкина (5).

3. Применение метода чаплыгинского типа к интегральным уравнениям было рассмотрено лишь для уравнений, содержащих интеграл с постоянными пределами (например (6)). Для уравнения

$$y(t) - \int_{t_0}^t K(t, \tau, y(\tau)) d\tau = 0 \quad (4)$$

можно построить алгоритм при более слабых ограничениях, накладываемых на функцию K , чем в случае постоянных пределов интегрирования (см. условие, накладываемое на $\max \frac{dK}{dy}$ в (6)).

Пусть найдены непрерывные функции $\underline{y}_0, \bar{y}_0$ такие, что

$$\underline{y}_0 \leq \bar{y}_0, \quad \underline{y}_0 - \int_{t_0}^t K(t, \tau, \underline{y}_0) d\tau \leq 0 \leq \bar{y}_0 - \int_{t_0}^t K(t, \tau, \bar{y}_0) d\tau.$$

Функция $K(t, \tau, y)$ непрерывна по t и τ , $0 \leq \partial K / \partial y \leq B$ при $\underline{y}_0 \leq y \leq \bar{y}_0$.

Полагая $\Gamma(\Delta y) = \Delta y$, $\Lambda(\Delta y) = \Delta y - B \int_{t_0}^t \Delta y(\tau) d\tau$, по теореме 2 (1) получим алгоритм

$$y_{n+1} = \int_{t_0}^t K(t, \tau, y_n(\tau)) d\tau.$$

Решение уравнения (4) единственно. Оценим быстроту сходимости:

$$\bar{y}_{n+1} - \underline{y}_{n+1} = \int_{t_0}^t [K(t, \tau, \bar{y}_n) - K(t, \tau, \underline{y}_n)] d\tau \leq B \int_{t_0}^t (\bar{y}_n - \underline{y}_n) d\tau,$$

$$\bar{y}_n - \underline{y}_n \leq \frac{B^n (t - t_0)^n}{n!} \max(\bar{y}_0 - \underline{y}_0).$$

4. Алгоритм чаплыгинского типа можно построить и для системы алгебраических и трансцендентных уравнений, но при выполнении весьма жестких условий

$$f_k(t_1, t_2, \dots, t_m) = 0 \quad (k = 1, \dots, m); \quad (5)$$

f_k — вещественные функции вещественных аргументов. Пусть существуют числа $\underline{t}_{k0} \leq \bar{t}_{k0}$, для которых $f_k(\underline{t}_{10}, \dots, \underline{t}_{m0}) \leq 0 \leq f_k(\bar{t}_{10}, \dots, \bar{t}_{m0})$ ($k = 1, \dots, m$). Для всех $t_k (\underline{t}_{k0} \leq t_k \leq \bar{t}_{k0})$ $\partial f_i / \partial t_k \leq a_{ik}$. Допустим, что имеется возможность такого подбора чисел a_{ik} (мы вправе увеличивать их), что $\det \|a_{ik}\| > 0$, $A_{ik} \geq 0$, где A_{ik} — алгебраическое дополнение элемента a_{ik} в матрице $\|a_{ik}\|$ ($i, k = 1, \dots, m$). Тогда в качестве оператора Γ можно принять линейное преобразование с матрицей $\|a_{ik}\|$. По теореме 2 (1) получим алгоритм верхних и нижних приближений

$$t_{k(n+1)} = t_{kn} - \frac{\sum_{i=1}^m A_{ik} f_i(t_{1n}, \dots, t_{mn})}{\det \|a_{ik}\|}$$

($k = 1, \dots, m$; $n = 0, 1, 2, \dots$), сходящихся к наибольшему и наименьшему решениям системы (5). Например, если $a_{ik} = 0$ при $i \neq k$ и все $a_{kk} > 0$, то $t_{k(n+1)} = t_{kn} - a_{kk}^{-1}(t_{1n}, \dots, t_{mn})$.

Если $\partial f_i / \partial t_k \geq b_{ik}$, $\det \|b_{ik}\| > 0$, $B_{ik} \geq 0$ (либо $\det \|b_{ik}\| < 0$ и $B_{ik} \leq 0$), то в качестве оператора Λ можно взять линейное преобразование с матрицей $\|b_{ik}\|$, решение системы (5) в этом случае единственно.

Комсомольский-на-Амуре
государственный педагогический институт

Поступило
6 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Слугин, ДАН, 103, № 4, 565 (1955). ² С. А. Чаплыгин, Новый метод приближенного интегрирования дифференциальных уравнений, М.—Л., 1950.
³ Б. Н. Бабкин, ДАН, 59, № 3, 419 (1948). ⁴ С. С. Мусина, Уч. зап. Казанск. гос. унив., 113, кн. 10, 169 (1953). ⁵ Б. Н. Бабкин, Изв. АН СССР, сер. матем., 18, 477 (1954). ⁶ С. С. Мусина, Матем. сборн., 27, в. 2, 171 (1950).

В. П. ПИЛАТОВСКИЙ

О ПРИМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ КОНТУРНЫХ ИНТЕГРАЛОВ В ЗАДАЧАХ НАПОРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ К СКВАЖИНАМ

(Представлено академиком А. И. Некрасовым 28 III 1956)

1°. Задачи плоской напорной фильтрации к скважинам целесообразно (1,2) решать при помощи комплексного потенциала

$$w(z) = \varphi + i\psi \quad (\varphi = -kp/\mu), \quad (1)$$

где φ — потенциал скорости; k — проницаемость; μ — вязкость; p — давление в точке $z \in S$ области фильтрации; ψ — функция тока; $w(z)$ — аналитическая функция от $z = x + iy$, определяемая из граничных условий.

Основные фильтрационные величины определяем контурными интегралами (3)

$$\varphi^* = \operatorname{Re} \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z-z^*|=r^*} w(z) \frac{dz}{z-z^*}, \quad (2)$$

$$q = -\operatorname{Im} \oint_{\Gamma} \frac{dw}{dz} dz, \quad (3)$$

где φ^* — среднее арифметическое значение φ на окружности $|z-z^*|=r^*$; q — расход жидкости на единицу мощности пласта внутрь контура Γ .

Первое применение понятия о среднем значении потенциала φ на круговом контуре дано Маскетом (4) на основе логарифмического потенциала без какого бы то ни было привлечения аппарата аналитических функций. Использование функции $w(z)$ (1) совместно с интегралами (2) и (3), впервые указанное в статье (5), значительно упрощает трактовку задач плоской напорной фильтрации к системе скважин как в однородном пласте, так и при наличии в нем инородных включений (3); существенное упрощение достигается при вычислении (2) и (3), если применить при этом известные теоремы о вычетах аналитических функций, а также теорему:

В точках ζ односвязной области с замкнутым кусочно-гладким и выпуклым контуром Γ действительная функция

$$f(\zeta) = \operatorname{Re} \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} \frac{\ln(z-\zeta)}{z-a} dz \quad (4)$$

принимает постоянное значение

$$f(\zeta) = \ln R \quad (R = |b-a|).$$

Здесь R — расстояние некоторой точки b контура интегрирования Γ , наиболее удаленной от точки a , взятой внутри Γ ; главное значение логарифма в (4) определено в плоскости z с разрезом по лучу $ab\infty$, проведенному через точки a и b .

Для доказательства теоремы преобразуем (4) на основании тождества

$$\ln(z - \zeta) = \ln(z - a) + \ln[(z - \zeta)/(z - a)]. \quad (5)$$

Интеграл Коши от второго слагаемого (5), очевидно, равен нулю, поэтому из (4) и (5) следует $f(\zeta) = f(a)$. Далее, контур Γ заменяем окружностью $|z - a| = |b - a| = R$; тогда из очевидных вычислений следует теорема о функции $f(\zeta)$ (4).

Доказанное положение обычно используем при вычислении (2), применяя его к логарифмическим особенностям $w(z)$ внутри кругового контура Γ ($|z - z^*| = r^*$), при этом целесообразно указанные особенности явно выделять из выражения $w(z)$.

2°. Предложенным здесь методом решим задачу:

Пусть пласт S содержит пластовые включения Γ_σ ($\sigma = 1, 2, \dots, N$), каждое из которых однородно с проницаемостью $k_\sigma = \text{const}$; вне включений пласт S также однороден с проницаемостью $k = \text{const}$. Пусть $w(z)$ (1) определяет фильтрацию к системе скважин, расположенных в S . Через точки однородности в S проведен некоторый «круговой контур питания» C радиусом r_1 ; внутри C в точках z_1, z_2, \dots, z_m находятся «укрупненные» скважины, имитируемые логарифмическими особенностями комплексного потенциала $w(z)$. Рабочий радиус r_{0t} скважины z_t произволен, но не больше расстояния до ближайшей от z_t скважины.

Найти изменение потенциала $\varphi_t - \varphi^*$ и расход жидкости q_t в скважинах z_1, z_2, \dots, z_m , если φ_t обозначает среднее значение φ на рабочем контуре $|z - z_t| = r_{0t}$ скважины z_t ; φ^* — среднее значение φ на контуре C .

Не нарушая общности решения, примем, что контур C определен уравнением $|z| = 1$; кроме того, положим, что все скважины имеют одинаковый рабочий радиус $r_{0t} \rho_{0t} = \rho_0$. Если же $r_1 \neq 1$, то в результате (10) полагаем $\rho_s = R_s / r_1$, причем $R_s = |z_s|$; $\rho_0 = r_0 / r_1$, где $r_{0t} = r_0$ — рабочий радиус скважины при $r_1 = 1$.

Внутри круга C функцию $w(z)$ представим в форме

$$w(z) = \Phi(z) + F(z) = \sum_{s=1}^m A_s \ln \frac{z - z_s}{z - 1/\bar{z}_s} + F(z) \quad (6)$$

$$(z_s = \rho_s e^{i\theta_s}, \quad \bar{z}_s = \rho_s e^{-i\theta_s}; \quad s = 1, 2, \dots, m).$$

Единственными особенностями $\Phi(z)$ внутри C являются логарифмические точки z_1, z_2, \dots, z_m . На контуре C ($z = e^{i\theta}$) имеем $\text{Re } \Phi(z) = 0$.

Единственными особенностями $F(z)$ внутри C могут быть лишь разрывы $\text{Re } F(z)$ на границах Γ_σ отдельных включений, поэтому при переходе через контур Γ_σ $w(z) = \varphi + i\psi$ терпит разрыв вида $\varphi_i = \kappa\varphi_e$ ($\kappa = k_i / k_e$), $\psi_i = \psi_e$ (1); здесь индексы i, e обозначают «внутреннее» и «внешнее» соответствующих величин в отношении контура Γ_σ . Внутри же каждого включения и между ними в области S функции $F(z)$ всюду регулярна и однозначна. Вводим обозначение F^* контурного интеграла

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=1} F(z) \frac{dz}{z} = F^*. \quad (7)$$

Учитывая свойства $\Phi(z)$ и $F(z)$, найдем φ^* при помощи (2); интеграл (2) вычисляем на основе известных теорем о вычетах аналитических функций, а также теоремы о функции $f(\zeta)$ (4). В результате получим

$$\varphi^* = \text{Re} \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} w(z) \frac{dz}{z} = \sum_{s=1}^m A_s \ln |\bar{z}_s| + \text{Re } F^*. \quad (8)$$

Аналогичным путем найдем

$$\begin{aligned} \varphi_t &= \operatorname{Re} \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z-z_t|=\rho_0} w(z) \frac{dz}{z-z_t} = \\ &= A_t \ln \frac{\rho_0 |\bar{z}_t|}{1-z_t \bar{z}_t} + \sum_{s=1}^{m'} A_s \ln \left| \frac{z_t - z_s}{z_t - 1/\bar{z}_s} \right| + \operatorname{Re} F(z_t). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь штрих при сумме обозначает пропуск слагаемого с номером $s = t$.

Из (8) и (9) следует основная зависимость

$$\varphi_t - \varphi^* = A_t \ln \frac{\rho_0}{1-z_t \bar{z}_t} + \sum_{s=1}^{m'} A_s \ln \left| \frac{z_s - z_t}{1 - z_s \bar{z}_t} \right| + \operatorname{Re} [F(z_t) - F^*]. \quad (10)$$

Расход q_t найдем из (3) и (6), применяя теоремы о вычетах к функции dw/dz :

$$q_t = -2\pi A_t \quad (t = 1, 2, \dots, m). \quad (11)$$

Если внутри C не содержится включений, то $F^* = F(0)$ и $F(z)$ допускает разложение в ряд

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \quad (c_n = \alpha_n - i\beta_n), \quad (12)$$

причем на контуре $C(z = e^{i\theta})$ имеем

$$\varphi = \operatorname{Re} w(z) = -\frac{kp}{\mu} = \alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos n\theta + \beta_n \sin n\theta. \quad (13)$$

Тогда основная зависимость (10) с учетом (11) и (12) дает

$$\begin{aligned} 2\pi \frac{k}{\mu} (p^* - p_t) &= q_t \ln \frac{1 - z_t \bar{z}_t}{\rho_0} + \sum_{s=1}^{m'} q_s \ln \left| \frac{1 - z_s \bar{z}_t}{z_s - z_t} \right| + \\ &+ 2\pi \sum_{n=1}^{\infty} \rho_t^n (\alpha_n \cos n\theta_t + \beta_n \sin n\theta_t) \quad (t=1, 2, \dots, m). \end{aligned} \quad (14)$$

Коэффициенты α_n и β_n определяются из разложения φ в ряд (13); p^* обозначает среднее давление на контуре $C(|z|=1)$; p_t — среднее давление на рабочем контуре $|z - z_t| = \rho_0$ скважины z_t . В случае, когда ρ_0 мало (обычная, не «укрупненная» скважина), зависимость (14) указана ⁽⁶⁾ на основе теории логарифмического потенциала.

3°. Аналогично решается задача для кольца $C_1 C_2$, ограниченного окружностями $C_1(|z|=1)$ и $C_2(|z|=\rho < 1)$. Кольцо $C_1 C_2$ однородно и содержит в себе скважины в точках z_1, z_2, \dots, z_m .

Комплексный потенциал $w(z)$ в кольце $C_1 C_2$ представим в форме

$$w(z) = A \ln z + \Psi(\dot{z}) = A \ln z + \sum_{s=1}^m A_s \ln \frac{\vartheta_1(v_s)}{\vartheta_1(v_s^*)} \quad (15)$$

($\operatorname{Im} A = \operatorname{Im} A_s = 0$); здесь v_s и v_s^* обозначают:

$$v_s = \frac{\tau}{2\pi i} \ln(z/z_s); \quad v_s^* = \frac{\tau}{2\pi i} \ln(z\bar{z}_s); \quad z_s = \rho_s e^{i\theta_s} \quad (\rho < \rho_s < 1). \quad (16)$$

Выражение $\Psi(z)$ (15) составлено при помощи тэта-функций $\vartheta_1(v)$ (7):

$$\vartheta_1(v) = i \sum_{(n)} (-1)^n h^{v^2/4} Z^v = 2 \sum_{(v)} (-1)^n h^{v^2/4} \sin v\pi v \quad (17)$$

$$(n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots; \quad v = 2n + 1),$$

где $h = e^{i\pi\tau}$; $Z = e^{-i\pi v}$; $\tau = -\pi i / \ln \rho$ ($\operatorname{Re} \tau = 0$, $\operatorname{Im} \tau > 0$).

В этом случае понижение давления в скважине z_t ($t = 1, 2, \dots, m$) выразится

$$\begin{aligned} 2\pi \frac{k}{\mu} (p_1^* - p_t) = \\ = q_t \ln \frac{\vartheta_1(\omega_t) \rho_t \ln \rho^2}{\vartheta_1'(0) \rho_0} + \sum_{s=1}^m q_s \ln \left| \frac{\vartheta_1(v_{st}^*)}{\vartheta_1(v_{st})} \right| - 2\pi \frac{k}{\mu} (p_1^* - p_2^*) \omega_t, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$v_{st} = \frac{\ln(z_s/z_t)}{\ln \rho^2}; \quad v_{st}^* = -\frac{\ln(\overline{z_s z_t})}{\ln \rho^2}; \quad \omega_t = v_{tt}^* = -\frac{\ln \rho_t}{\ln \rho}$$

и $p_1^* = \text{const}$, $p_2^* = \text{const}$ — заданные давления соответственно на границах C_1, C_2 кольца $C_1 C_2$.

Аналогично решается задача в случае известного распределения потенциала φ на C_1 и C_2 .

Предложенный метод применим к решению задач о фильтрации к дренам.

Поступило
31 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Я. Полубаринова-Кочина, Теория движения грунтовых вод, 1952.
² И. А. Чарный, Подземная гидромеханика, 1948. ³ В. П. Пилатовский, ДАН, 93, № 3 (1953). ⁴ М. Muskat, The Flow of Homogeneous Fluids through Porous Media, Michigan, 1946. ⁵ В. П. Пилатовский, ДАН 87, № 6 (1952).
⁶ И. А. Чарный, Изв. АН СССР, ОН, № 6 (1955). ⁷ А. Гурвиц, Теория аналитических и эллиптических функций, 1933.

Д. А. ЭФРОС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ И ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫТЕСНЕНИИ НЕФТИ ВОДОЙ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 16 IV 1956)

Движение двухжидкостной смеси в пористой среде зависит от функций, определяющих проницаемость в таком течении. Проницаемости для движущихся жидкостей могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} K_1 &= K_0 F_1 \left(\rho, \frac{\sigma}{K_0 |\operatorname{grad} P|} \right), \\ K_2 &= K_0 F_2 \left(\rho, \frac{\sigma}{K_0 |\operatorname{grad} P|} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где K_0 — начальная проницаемость, ρ — насыщенность порового пространства одной из жидкостей и σ — поверхностное натяжение на границе между жидкостями⁽⁵⁾.

В работе⁽²⁾ рассмотрено линейное нестационарное течение для случая, когда зависимости, представляющие проницаемость, даны выражениями вида (1). Показано, что в этом случае распределение насыщенности по длине найдется из соотношения, которое может быть записано в виде:

$$x(\rho, t) = \frac{1}{m} \int_0^t \Phi(\rho, \bar{U}) U dt + \varphi(\rho). \quad (2)$$

Здесь m — пористость, $U = U_1 + U_2$ — суммарная скорость фильтрации обоих компонентов, безразмерная величина $\bar{U} = U\mu_1/\sigma$, где μ_1 — вязкость одной из жидкостей, и t — время. Функция φ зависит от начального распределения, а Φ , которую мы будем называть функцией распределения, определенным образом выражается по известным F_1 , F_2 и константам течения.

Если принять для проницаемостей приближенную зависимость

$$\begin{aligned} K_1 &\cong K_0 F_1(\rho), \\ K_2 &\simeq K_0 F_2(\rho), \end{aligned} \quad (1')$$

то распределение насыщенности в линейном течении найдется по выражению

$$x(\rho, t) = \frac{\Phi_1(\rho)}{m} \int_0^t U dt + \varphi(\rho). \quad (2')$$

Функция распределения $\Phi_1(\rho)$ в (2') выражается через F_1 , F_2 , μ_1 , μ_2 ^(1,4):

$$\Phi_1(\rho) = \frac{d}{d\rho} \left(\frac{F_1}{F_1 + F_2 \frac{\mu_1}{\mu_2}} \right), \quad (3)$$

где ρ есть насыщенность жидкостью, имеющей проницаемость $K_0 F_1$ и вязкость μ_1 .

Для функции распределения в виде (3) известно также решение для плоско-радиального течения (2). Соотношение, аналогичное (2'), может быть получено для общего случая одномерного течения вдоль некоторой неизменной во времени линии тока.

Знание функций $\Phi(\rho, \bar{\mu})$ или $\Phi_1(\rho)$ дает возможность строить соответствующие течения, однако эффективное решение затруднено тем, что зависимости $\rho(\bar{x})$ при $t = \text{const}$, определенные из (2) или (2'), оказываются двучленными (рис. 1), если для F_1 и F_2 используются данные, полученные в опытах по стационарному течению смесей (5). При вычислениях для устранения двучленности делаются различного рода дополнительные предположения (2, 3).

Известно, кроме того, что сами функции F_1 и F_2 , определенные в опытах по стационарному течению смесей не вполне однозначны (6).

Вследствие сказанного существенный интерес представляет нахождение распределения величин и относительных проницаемостей по данным опытов, проведенных при нестационарном течении.

Непосредственное измерение распределения гидродинамических величин при нестационарном течении встречает экспериментальные трудности.

Излагаемый здесь метод дает возможность найти распределение на основе простых и достаточно точных измерений, проведенных для течения в целом.

Пусть из опыта по вытеснению в линейной модели известны зависимости $\Delta P(t)$, $V_1(t)$, $V_2(t)$ и $V(t)$, где ΔP — перепад давлений, V_1 — объем вытесняющей жидкости, вышедшей из модели, V_2 — объем вытесняемой жидкости, вышедшей из модели, $V = V_1 + V_2$ — суммарный объем. По этим данным могут быть найдены $\Phi_1(\rho)$, $F_1(\rho)$, $F_2(\rho)$.

Будем считать вначале, что относительные проницаемости представлены в виде (1').

Пусть при $t = 0$ на входе в образец, т. е. при $x = 0$, между жидкостями существовала резкая граница раздела; тогда функция φ , входящая в (2'), равна нулю.

Из (2') найдем

$$\bar{x} = \frac{xmS}{V(t)} = \Phi_1(\rho), \quad (2'')$$

где S — площадь поперечного сечения модели.

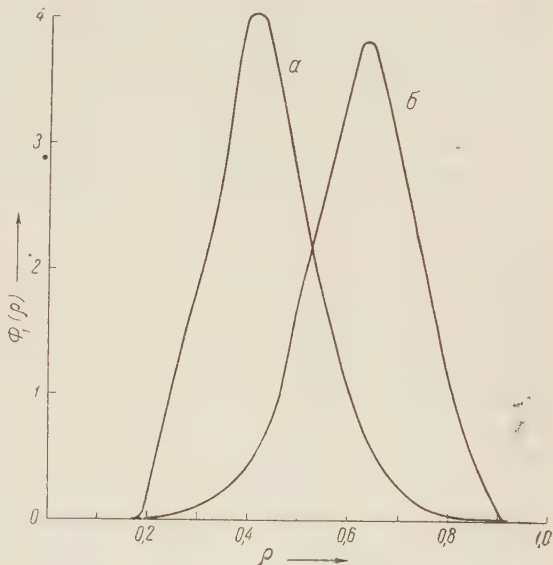


Рис. 1. Функции распределения для несцементированных песков, вычисленные при различных значениях $\bar{\mu} = \frac{\mu_1}{\mu_2}$, где μ_1 — вязкость вытесняющей жидкости. а при $\bar{\mu} = 0,057$, б при $\bar{\mu} = 1$

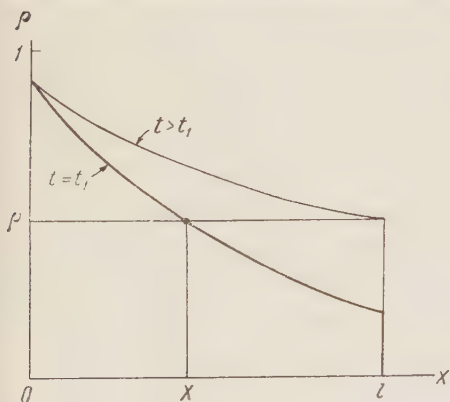


Рис. 2

В момент времени t_1 , соответствующий появлению на выходе вытесняющей жидкости, вдоль модели существует некоторое распределение насыщенности $\rho = \psi_1(x)$. Нашей задачей является определение зависимости $\rho = \psi_1(x)$ при $t = t_1$.

Рассмотрим распределение насыщенности $\rho = \psi(x)$ для некоторого $t > t_1$ (рис. 2).

Из (2'') следует, что одним и тем же значениям ρ соответствуют при $t > t_1$ значения длин, бóльшие в отношении $\frac{V(t)}{V(t_1)}$ (рис. 2). Для каждого $t > t_1$ модель в целом подобна участку модели, имевшему при $t = t_1$ длину x , определяемую по выражению:

$$x = l \frac{V(t_1)}{V(t)}, \quad (4)$$

где l — длина модели.

Подставляя в (2''), найдем как функцию времени значения Φ_1 в точке $x = l$

$$\Phi_1(t) = \bar{x}(t) = \frac{V_{\text{пор}}}{V(t)}, \quad (5)$$

где $V_{\text{пор}}$ — объем пор модели, а \bar{x} найдено из (2'') для $t = t_1$.

Для вычисления соответствующих значений $\rho(t)$ воспользуемся тем, что вследствие

подобия средняя насыщенность модели для каждого $t > t_1$ равна средней насыщенности участка длиной x при $t = t_1$. Содержание вытесняющей жидкости равно, очевидно, вышедшему объему вытесняемой жидкости.

Средняя насыщенность $\frac{V_2(t)}{V_{\text{пор}}} = \frac{1}{x} \int_0^x \rho(x) dx$. Используя (4) и (2''), при $t = t_1$ найдем

$$\frac{V_2(t)}{V_{\text{пор}}} l \frac{V(t_1)}{V(t)} = \frac{V(t_1)}{mS} \int_0^{\bar{x}} \rho(\bar{x}) d\bar{x}.$$

Отсюда

$$\int_0^{\bar{x}} \rho(\bar{x}) d\bar{x} = \frac{V_2(t)}{V(t)} = \lambda(t), \quad (6)$$

где $\lambda(t)$ известно из опыта.

Исключая время из (5) и (6), найдем λ как функцию \bar{x}

$$\lambda = \nu(\bar{x}) = \int_0^{\bar{x}} \rho(\bar{x}) d\bar{x}.$$

Отсюда $\rho = \frac{d\nu}{d\bar{x}} = \psi_1(\bar{x})$. Обратная функция $\bar{x} = \Phi_1(\rho)$ есть искомая функция распределения.

Найдем теперь распределение давлений вдоль модели.

Вследствие подобия при $t = t_1$ падение давления на участке от $x = 0$ до x связано с полным перепадом в модели при $t > t_1$ соотношением

$$\Delta P(x, t_1) = \Delta P(l, t) \frac{x}{l} \frac{Q(t_1)}{Q(t)}, \quad (7)$$

где $Q = \frac{dV}{dt}$ — суммарный расход, а значение x находится из (4).

Для вычисления распределения расходов $Q_1(x)$ и $Q_2(x)$ при $t = t_1$ воспользуемся тем, что $\frac{Q_1}{Q} =$

$$= \frac{F_1}{F_1 + F_2 \frac{\mu_1}{\mu_2}}. \text{ В то же время}$$

согласно (3)

$$\frac{F_1}{F_1 + F_2 \frac{\mu_1}{\mu_2}} = f(\rho) = \int_0^{\rho} \Phi_1(\rho) d\rho.$$

Так как $\rho(x)$ найдено, то определяются $Q_1(t_1 x)$ и $Q_2(t_1 x) = Q(t_1) - Q_1(t_1 x)$.

По найденному для момента $t = t_1$ распределению давлений и расходов могут быть, очевидно, вычислены относительные проницаемости и определены зависимости $F_1(\rho)$ и $F_2(\rho)$. При этом средняя начальная проницаемость модели определяется по данным, соответствующим $t = 0$.

Пример зависимостей $\Phi_1(\rho)$ и $F_1(\rho)$, $F_2(\rho)$, определенных по изложенному методу, дан на рис. 3, 4.

Мы основывались до сих пор на приближенных зависимостях для относительных проницаемостей. Нетрудно видеть, что решение может быть получено и для более точной зависимости вида (1), если вытеснение осуществляется при постоянном расходе.

Действительно, так как при $Q = \text{const}$ $\bar{U} = \frac{U\mu}{\sigma} = \text{const}$, то уравнение (2) переходит в (2'). Все найденные соотношения сохраняют силу, и обработка серии опытов, проведенных при различных значениях $\bar{U} = \text{const}$, дает возможность найти семейство кривых $\rho(x)$ при $\bar{U} = \text{const}$, семейство кривых $F_1(x)$ при $\bar{U} = \text{const}$ и т. д.

Вычисляя значения $\frac{\sigma}{K_0 |g \cdot \text{ad } P|}$, можно построить семейство зависимостей $\frac{\sigma}{K_0 |g \cdot \text{ad } P|} = \pi(x)$ при $U = \text{const}$ и, исключая x , найти для F_1 и F_2 функции вида (1).

Всесоюзный нефтегазовый
научно-исследовательский институт

Поступило
10 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Пирвердян, Прикл. матем. и мех., 16, 6 (1954). ² А. М. Пирвердян. Тр. АзНИИ по добыче нефти, в. 1 (1954). ³ Н. С. Brinkman, Appl. Sci. Res. Netherlands, A — 1, № 5—6 (1949). ⁴ S. E. Buckley, M. C. Leverett, Trans. AIME, 146, 107 (1942). ⁵ M. C. Leverett, Petr. Technol., 1, № 4, november (1938). ⁶ J. S. Osoba and oth., Trans. AIME, 192, 47 (1951).

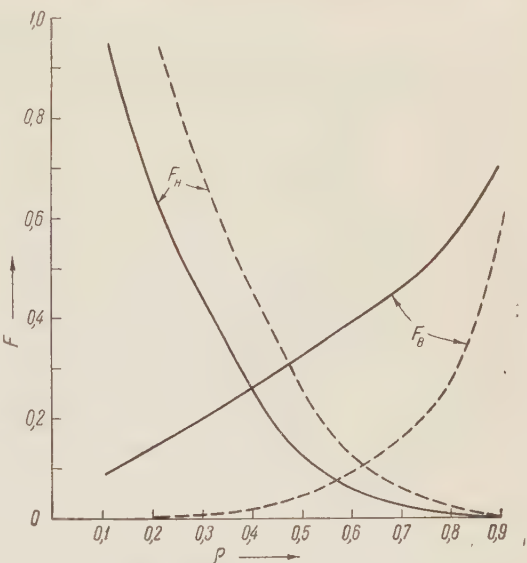


Рис. 4. Относительные проницаемости, определенные из опыта по вытеснению и определенные при стационарном движении смеси для близкого значения $\frac{\sigma}{K_0 |g \cdot \text{ad } P|}$ (пунктирные кривые). Несцементированный песок. Среднее значение $\frac{\sigma}{K_0 |g \cdot \text{ad } P|} = 0,64 \cdot 10^6$; $\bar{\mu} = 0,06$

Э. К. ГЕРЛИНГ и Л. К. ЛЕВСКИЙ

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В КАМЕННЫХ МЕТЕОРИТАХ

(Представлено академиком А. А. Полкановым 12 V 1956)

В работе, выполненной нами в 1955 г. (1), было показано, что в каменных метеоритах, кроме Не содержатся другие инертные газы, как Аг, с изотопным составом, отличным от состава этих элементов в земной атмосфере. Такие же результаты были получены и другими исследователями (2).

Эти изотопы инертных газов, как нужно было думать, имеют, за исключением Аг⁴⁰ и части Не⁴, космическое происхождение и образовались в результате ядерных реакций глубокого отщепления космических частиц большой энергии с веществом метеоритов.

В этой статье приводятся новые результаты по содержанию и изотопному составу инертных газов, включенных в каменных метеоритах. Эти результаты приведены в табл. 1, в которую включены также определения, полученные ранее. Как видно, изотопный состав как неона, так и аргона, выделенных из изученных нами метеоритов, совершенно иной, что хорошо согласуется с полученными ранее данными. Исключение составляет, однако, метеорит «Старое Песьяное».

Общее содержание неона, как это видно, и для этой группы метеоритов больше количества Аг₃₈ и Аг₃₆, содержащихся в них. Это связано, очевидно, с тем, что при ядерных реакциях отщепления образование больших количеств изотопов неона, по сравнению с изотопами аргона, было связано с большей распространенностью в каменных метеоритах легких элементов с порядковым номером до 20, из которых могут быть получены изотопы неона, чем более тяжелых элементов, из которых могут быть получены изотопы аргона.

Представляет интерес подсчитать скорость накопления изотопов неона и аргона в отдельных образцах каменных метеоритов и сравнить эти данные между собою.

Накопление инертных газов космического происхождения должно зависеть от влияния следующих факторов: 1) от длительности облучения метеорита космическими частицами, 2) от интенсивности космической радиации, 3) от химического состава метеоритов, 4) от глубины залегания изучаемой пробы в теле метеорита.

Рассчитанные нами скорости накопления инертных газов приведены для различных метеоритов в табл. 2. В наших расчетах длительность облучения мы считали равной возрасту исследованных метеоритов, установленному по Аг с массой 40.

Из этих данных видно, что максимальная скорость накопления космического аргона и неона устанавливается для метеорита Подварникяй. Размеры этого метеорита невелики, а поэтому нужно считать, что он простреливался космическими частицами насквозь. В других образцах скорость накопления аргона космического происхождения значительно меньше.

Количество неона, образующееся ежегодно в исследованных нами метеоритах, довольно различно. Так, например, для метеоритов «Оханск», «Первомайский поселок» и «Кунашак» (черная разновидность) устанавливается относительно меньшая скорость накопления космического неона,

Название объекта	Возраст в млн. л. по др. методу	Содержание аргона $\times 10^{-8}$ см ³ /г				Содержание гелия $\times 10^{-6}$ см ³ /г			Содержание неона $\times 10^{-8}$ см ³ /г				$\frac{Ne^{21}}{Ne^{20}}$		$\frac{Ne^{22}}{Ne^{20}}$		$\frac{Ne}{He} \cdot 100$	
		Ar				$\frac{Ar^{40}}{Ar^{36}}$	$\frac{Ar^{40}}{Ar^{36}}$	$\frac{He^3}{He^4}$	$\frac{He^3}{He^4}$	Ne	Ne ²⁰	Ne ²¹	Ne ²²	$\frac{Ne^{21}}{Ne^{20}}$	$\frac{Ne^{22}}{Ne^{20}}$	$\frac{Ne}{He}$	$\frac{Ne}{He} \cdot 100$	
Редкие газы земной атмосферы	—	—	—	—	—	295,5	5,35	—	—	—	—	0,000001	—	—	—	—	—	—
Метеориты	4500	44,0	44,0	0,0021	0,004	42500	1,5	15,0	14,85	0,01	0,022	0,01	0,006	0,6	0,6	0,6	0,15	—
Оханск	—	47,3	—	—	—	—	—	16,0	—	—	0,04	0,02*	0,01*	—	—	—	0,25	—
Еленовка **	4000	—	—	—	—	—	—	16,0	45,7	0,3	—	0,019	—	—	—	—	—	—
Саратов **	3800	53,3	53,3	0,0042	0,0053	10000	4,3	16,2	45,9	0,3	0,156	0,053	0,05	0,95	1,0	1,0	1,0	—
Бурбэлле	3600	—	—	—	—	—	—	15,7	15,4	0,3	0,411	0,072	0,033	0,79	0,85	0,70	0,70	—
Жовтневый Хутор	3000	39,6	39,6	0,0062	0,015	2650	2,4	15,0	14,7	0,3	0,146	0,05*	0,046*	0,92	1,0	0,93	0,93	—
Первомайский поселок, черная разнородность	1800	38,5	38,5	0,0018	0,0012	9200	2,4	15,6	15,45	0,15	0,008	0,034	0,017	0,5	0,5	0,5	0,5	—
Первомайский поселок, серая разнородность	600	55,4	55,4	—	—	—	1,0	17,7	17,3	0,4	—	0,023	0,06	—	—	—	—	—
Падварняк	1000	58,7	58,7	0,0076	0,0062	7800	0,82	17,6	17,2	0,4	0,20	0,06	0,065	1,1	1,2	1,1	1,1	—
Кунашак **, серая разнородность	700	5,14	5,14	0,0012	0,005	1000	4,0	2,7	—	—	0,047	0,013	0,002	0,15	0,15	0,35	0,35	—
Старое Песьяное	4200	2,4	2,4	0,0020	0,0029	830	1,45	1,9	1,85	0,06	0,033	0,017	0,008	0,47	0,47	1,7	1,7	—
		3,6	3,6	0,010	0,009	400	0,9	2,5	—	—	0,072	0,037	0,019	0,53	0,13	2,8	2,8	—
		2,3	2,3	0,0010	0,0022	1000	2,2	1,6	1,56	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—
		2,1	2,1	0,0010	0,0027	780	2,7	1,6	—	—	0,016	0,0075	0,0042	0,56	0,56	1,0	1,0	—
		48	48,1	0,35	1,65	28	5	6500	6500	$\leq 1,8$	22,2	20,0	0,20	0,01	0,1	0,35	0,35	—
		50,4	—	—	—	—	—	8200	—	—	32,6	28,8	0,20	0,007	0,086	0,40	0,40	—
		—	—	—	—	—	—	7250	—	—	19,4	17,8	0,18	0,01	0,08	0,27	0,27	—

* Абсолютное содержание изотопов определялось методом изотопного разбавления.

** Определения опубликованы в Бюллетене комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций АН СССР в 1955 г.

чем для метеоритов Жовтневый Хутор, Еленовка, Саратов и Первомайский Поселок (серая разновидность). В последних ежегодная продукция достигает значения, полученного для метеорита Падварникяй.

Следует отметить, что для некоторых метеоритов, сильно различающихся по возрасту, ежегодная продукция космического неона примерно одинакова. Так, например, скорости образования Ne^{20} , Ne^{21} и Ne^{22} , в метеоритах Саратов, Еленовка и Первомайский Поселок не сильно отличаются и

Таблица 2

Наименование метеорита	Ar^{38*}	Ar^{36*}	Ne^{22*}	Ne^{21*}	Ne^{20*}	He^3*	Вес в т
Оханск	0,6	0,9	1,8	1,8	3,3	33	0,3
Еленовка	1,0	1,3	13	12	13	75	0,07
Саратов	1,6	4,0	10	13	10	80	0,221
Бю рбёлле	0,5	1,2	4,7	4,7	9,4	40	—
Жовтневый Хутор	2,5	2,1	25	22	20	130	0,107
Первомайский Поселок:							
черная разновидность	0,7	2,8	1,1	1,1	7,0	—	} 0,049
серая разновидность	3,3	4,5	12	12	26	90	
Кунашак, серая разновидность	1,4	3,8	6	6	10	60	0,200
Падварникяй	10	9,0	16	19	37	—	0,0035

* В ($\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{год}$) $\cdot 10^{18}$.

в первом приближении можно считать их одинаковыми. По возрасту же первые два образца в 6—7 раз старше последнего. Такое совпадение данных по скорости накопления неона в метеоритах, различающихся по возрасту в несколько раз, может служить указанием на то, что интенсивность космической радиации не сильно изменялась в течение нескольких миллиардов лет. Если принять это, то можно считать, что колебания в ежегодной продукции инертных газов в метеоритах вызваны в первую очередь неодинаковой экранировкой метеоритов и различием в их химическом составе. Чтобы решить этот вопрос, необходимы дальнейшие исследования.

Особый интерес представляют результаты, полученные при исследовании газов, выделенных из метеорита Старое Песьяное, который относится к редкому типу ахондритов — хладнитов. Изучение этого образца было вызвано сообщением В. В. Чердынцева с сотрудниками об избыточном содержании гелия в метеорите ⁽³⁾.

По нашим данным этот метеорит содержит не только большие количества He, но и большие количества Ne и Ar. Количество последних двух более чем на два порядка превосходит те содержания, которые мы установили в других метеоритах. Ясно, что изложенные ранее соображения не могут быть применены ни для объяснения содержания инертных газов в этом метеорите, ни для объяснения их изотопного состава.

Этот метеорит содержит несколько повышенное содержание радиоэлементов и, несмотря на это, возраст его, вычисленный по включенному гелию, оказывается равным 8—10 миллиардам лет, в то время как возраст по Ar^{40} составляет всего $4200 \cdot 10^3$ лет. Следует учесть, что большая часть гелия метеоритом утеряна. Таким образом, ясно, что этот метеорит содержит большое количество избыточного гелия, не связанное с распадом тех радиоэлементов, которые содержатся в нем. Этот гелий также не может быть космического происхождения, так как в нем мы совершенно не обнаружили гелия с массой 3. В других же образцах каменных метеоритов, как это видно из данных табл. 1, содержание He^3 составляет 2—3% от общего количества гелия.

Этот метеорит характерен еще тем, что изотопный состав как неона, так и аргона здесь совершенно другой, чем в других образцах. Изотопный состав этих элементов довольно близок к изотопному составу этих газов в нашей атмосфере. Исключение составляет отношение, $\frac{\text{Ar}^{40}}{\text{Ar}^{36} + \text{Ar}^{38}}$, которое здесь другое, чем для аргона воздушного происхождения.

Можно предположить, что эти изотопы, за исключением Ar^{40} , первичного

происхождения и были захвачены веществом метеорита из окружающей его атмосферы в момент затвердевания.

Если это так, то можно, используя данные по растворимости инертных газов в силикатных расплавах, подсчитать парциальные давления гелия, неона и аргона в этой атмосфере, которая окружала вещество метеорита в момент его затвердевания. В наших расчетах мы использовали коэффициент растворимости гелия в расплаве габбро-диабазы, равный $2,84 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ ⁽⁴⁾. Кроме того мы допустили, что при температуре 1500 — 2000 °C растворимость инертных газов не сильно отличается от растворимости гелия. Вычисленные значения парциальных давлений инертных газов следующие:

Газ	Гелий	Неон	Аргон
Парциальное давление, в мм	≥ 2200	~ 9	$\sim 0,7$

Из этих данных видно, что парциальное давление гелия составляло 2200 мм рт. ст. Такое большое давление гелия могло сохранить только очень большое космическое тело.

Таким образом, полученные нами данные по содержанию инертных газов в метеорите Старое Песьяное, могут служить новым подтверждением гипотезы образования метеоритов при распаде одного или нескольких тел, имеющих размеры планеты. Эти исследования необходимо продолжить и определить содержание инертных газов в метеоритах самого разнообразного состава, причем особое внимание следует обратить на изучение метеоритов типа Старое Песьяное. Это даст возможность, с одной стороны, судить о космических реакциях, происходящих в метеоритах, а с другой — позволит разрешить вопрос о газовом составе атмосферы первичного тела, которое было родоначальником метеоритов.

Поступило
12 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. К. Герлинг, Бюлл. Комисс. по опред. абс. возраста геологич. формаций, в. 1 (1955). ² А. В. Трофимов, К. Г. Рик, ДАН, 102, 911 (1955); Р. Реасбек, К. И. Маупе, Nature, 176, № 4485, 733 (1955). ³ В. В. Чердынцев, Тр. 1-й сесс. Комисс. по опред. абс. возраста геологич. формаций, 1954. ⁴ Э. К. Герлинг, ДАН, 27, № 1, 23 (1940).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. А. КВАСНИКОВ

**О ПРИМЕНЕНИИ ВАРИАЦИОННОГО ПРИНЦИПА
В ИЗИНГОВСКОЙ МОДЕЛИ ФЕРРОМАГНЕТИКА**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 10 V 1956)

Рассматриваемая модель представляет собой решетку из N неподвижных узлов, в каждом из которых находится элементарный магнитный момент $\mu\sigma$, причем σ принимает только два значения: 1 и -1 . Гамильтониан системы, помещенной в магнитное поле H , имеет вид:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (1)$$

где i и j означают номера узлов; J_{ij} — интегралы электронного обмена, относящиеся к узлам с номерами i и j . Следует заметить, что выражение (1) отличается от функции Гамильтона, получаемой в полярной модели металлов⁽¹⁾, тем, что вместо скалярных произведений спиновых операторов в первой сумме (1) стоят произведения их z -компонент. При вычислении статистической суммы

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1, \dots, \sigma_N = \pm 1} e^{-E/\theta} \quad (2)$$

обычно предполагают, что узлы решетки равноправны и что действие магнитных моментов распространяется только на ближайших соседей:

$$J_{ij} = Ja_{ij} = \begin{cases} J, & i \text{ и } j \text{ — ближайшие соседи,} \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad (3)$$

Вычисление статистической суммы (2), сравнительно простое в одномерной модели, встречается со значительными трудностями уже при решении плоской задачи⁽²⁾. В трехмерном случае аналитические выражения для суммы состояний известны только в случаях очень низких и высоких температур.

Настоящая заметка посвящена выводу на основании вариационного принципа Н. Н. Боголюбова приближенного выражения статистической суммы (2) для любых температур. Вариационный принцип Н. Н. Боголюбова заключается в следующем: гамильтониан (1) разбивается на две части E_0 и E_1 так, чтобы сумма (2) с оператором E_0 вычислялась более или менее легко. При этом в E_0 и E_1 могут войти параметры, которые определяются в дальнейшем. Доказано, что верхняя граница свободной энергии $F \leq F_{\text{sup}}$ определяется соотношениями:

$$F_{\text{sup}} = -\theta \ln Z_{\text{inf}}, \quad (4)$$

где

$$Z_{\text{inf}} = Z_0 e^{-S/\theta}, \\ Z_0 = \text{Sp} \{e^{-E_0/\theta}\}, \quad S = \frac{1}{Z_0} \text{Sp} \{E_1 e^{-E_0/\theta}\}.$$

Параметры разделения, вошедшие в E_0 и E_1 , а следовательно, в Z_0 и S , определяются из условия минимума верхней границы свободной энергии.

Применяя изложенный принцип к нашему случаю, положим:

$$\begin{aligned} -\frac{E_0}{\theta} &= \mu(\mathcal{H} - \chi) \sum_{i=1}^N \sigma_i, \\ -\frac{E_1}{\theta} &= \mu\chi \sum_{i=1}^N \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N K_{ij} \sigma_i \sigma_j, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\mathcal{H} = \frac{H}{\theta}$, $K = \frac{J}{\theta}$, χ — некоторый параметр. Тогда, согласно (4)*:

$$[Z_{\text{inf}}(\chi)]^{\frac{1}{N}} = 2 \operatorname{ch} \mu(\mathcal{H} - \chi) \exp \left\{ \mu\chi \operatorname{th} \mu(\mathcal{H} - \chi) + \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j}^N K_{ij} \operatorname{th}^2 \mu(\mathcal{H} - \chi) \right\}. \quad (6)$$

Параметр χ определяется из уравнения:

$$\begin{aligned} \operatorname{th} \mu(\chi - \mathcal{H}) &= \frac{N}{\sum K_{ij}} \mu\chi, \\ 1 - \frac{1}{N} \sum K_{ij} + \frac{N}{\sum K_{ij}} (\mu\chi)^2 &> 0. \end{aligned} \quad (7)$$

В том случае, когда делается упрощающее предположение (3), в полученных выражениях надо положить

$$\sum_{i \neq j}^N K_{ij} = cKN, \quad (8)$$

где c — число ближайших соседей любого из атомов.

Будем считать получаемую F_{sup} приближенным выражением для свободной энергии, а Z_{inf} — приближенной статистической суммой нашей модели (1). Чтобы сравнить полученное выражение (6) с известными в литературе, рассмотрим случаи низких и высоких температур. В первом случае, считая $\theta \ll cJ$, выражаем результаты в виде рядов по степеням малой величины e^{-K} . Приближенное решение уравнения (7), полученное с помощью метода последовательных приближений, будет иметь вид:

$$\mu\chi = -cK [1 - 2e^{-2(Kc + \mu\mathcal{H})} - 8cKe^{-4(Kc + \mu\mathcal{H})} + \dots].$$

Ограничиваясь величинами порядка e^{-2Kc} , получим из (6):

$$(Z_{\text{inf}})^{\frac{1}{N}} = e^{\frac{Kc}{2} + \mu\mathcal{H}} [1 + e^{-2(cK + \mathcal{H})} + \dots]. \quad (9)$$

Этот результат в пределах условленной точности совпадает с выражением, следующим из (1), (2) и (3) непосредственно (3):

$$\begin{aligned} Z &= e^{\left(\frac{Kc}{2} + \mu\mathcal{H}\right)N} \left[1 + Ne^{-2\mu\mathcal{H} - 2Kc} + \frac{Nc}{2} e^{-4\mu\mathcal{H} - 4K(c-1)} + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{N(N-1)}{2} - \frac{Nc}{2} \right) e^{-4\mu\mathcal{H} - 4Kc} + \dots \right]. \end{aligned}$$

В случае высоких температур $\theta \gg cJ$ приближенное решение уравнения (7) имеет вид:

$$\mu\chi \cong -cK \frac{\operatorname{th} \mu\mathcal{H}}{1 - \frac{cK}{\operatorname{ch}^2 \mu\mathcal{H}}}.$$

* Этот же результат получается при рассмотрении модели Гейзенберга.

Исключая χ из (6) и разлагая получившееся выражение в ряд по K с точностью до K^3 , получим:

$$Z_{\text{inf}} \cong (2 \operatorname{ch} \mu \mathcal{H})^N \left[1 + \frac{1}{2} K c \operatorname{th}^2 \mu \mathcal{H} + \frac{1}{8} K^2 c N (4c \operatorname{th}^2 \mu \mathcal{H} + (Nc + 4c) \operatorname{th}^4 \mu \mathcal{H}) \right]. \quad (10)$$

Это выражение совпадает при $N \gg c$ с результатом Опеховского (4).

При выводе выражения для намагничения воспользуемся тем обстоятельством, что средний магнитный момент частицы определяется формулой:

$$M = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_{\text{inf}}}{\partial \mathcal{H}}.$$

Отсюда, используя (6) и (7), получается выражение, совпадающее с результатом феноменологической теории Вейсса (5):

$$\frac{I}{\mu \rho} = \operatorname{th} \mu \left(\frac{H}{\theta} + n \frac{I}{\theta} \right), \quad (11)$$

где ρ — число узлов решетки в единице объема; $I = M\rho$ — намагничение, отнесенное к единице объема. При этом точка Кюри θ_0 и «вейссова постоянная» n , определяющая внутреннее молекулярное поле, даются соотношениями:

$$\theta_0 = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N J_{ij}; \quad n = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i,j} J_{ij}}{\mu^2 \rho} = \frac{\theta_0}{\mu^2 \rho}. \quad (12)$$

Таким образом, с помощью грубой изинговской модели (1) и вариационного принципа (4) удалось получить приближенное выражение (6) статистической суммы, описывающее макроскопические свойства ферромагнетика во всем интервале температур. Эта формула передает не только качественные особенности ферромагнитного кристалла, но, в той же мере как феноменологическая теория, дает количественное согласие с экспериментальными данными. Сверх результатов теории Вейсса получена связь (12) критической температуры с микроскопическими характеристиками J_{ij} . Так как величины обменных интегралов точно не известны, оценим порядок J в предположении (8). Считая $T_0 = 1047^\circ$, число ближайших соседей для объемноцентрированной решетки $c \sim 8$, получим для железа разумный результат:

$$J = \frac{KT_0}{c} \sim 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ эрг.}$$

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову, который предложил тему заметки и любезно предоставил доказательство использованного вариационного принципа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949. ² G. F. Newell, E. W. Montroll, Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953). ³ Tanaka, Katsumori, Toshima, Progr. Theor. Phys., 6, 17 (1951). ⁴ W. Opechowski, Physica, 4, 181 (1937). ⁵ Р. Беккер, Электронная теория, 1936.

А. А. ВАРФОЛОМЕЕВ, Р. И. ГЕРАСИМОВА и Л. А. КАРПОВА

ВОЗМОЖНЫЙ ПРИМЕР АНОМАЛЬНОГО РАСПАДА ГИПЕРФРАГМЕНТА

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 25 V 1956)

Облученная в стратосфере пачка из 56 эмульсионных слоев использовалась для изучения нестабильных частиц. Слои, изготовленные из эмульсии типа Р, имели толщину 330 μ и диаметр 10 см каждый (см. также (¹, ²)). Одна из обнаруженных при просмотре вторичных звезд была приписана нестабильному осколку, распадающемуся с аномально малым энерговыделением.

Первичная звезда типа $18+4n$. Из нее вылетает частица a (рис. 1) и через 39 μ пробега распадается с испусканием двух заряженных частиц: b и c . Обе последние останавливаются в эмульсии, пройдя в ней соответственно $15,5 \pm 0,3$ мм и $4,5 \pm 0,5$ μ . Следы a , b и c компланарны с точностью до 2° . Угол между следами b и c равен $169 \pm 4^\circ$.

След a имеет 3 просвета и не имеет заметных следов δ -электронов. Это согласуется с предположением, что частица a распалась после остановки или перед самой остановкой. Для оценки ее заряда было проведено измерение площади почернения в следе графико-фотометрическим способом (³). При увеличении $\sim 4500\times$ изображение следа проектировалось на экран. Контур следа аккуратно зарисовывался карандашом, причем для каждой точки контура положение микровинта микроскопа выбиралось таким, чтобы изображение следа в данном месте было наиболее четким. Контур следа перерисовывался затем на отфиксированную рентгеновскую пленку и заливался тушью. Площадь полученного изображения следа определялась по участкам в 12 μ с помощью фотометрической установки. Измерения величины площади участков служили мерой ионизации частицы в данном месте следа. Сравнивались измерения вдоль следа a с измерениями площади нескольких следов протонов, α -частиц и ядра Li. Причем для уменьшения возможных ошибок для сравнения отбирались следы с тем же углом наклона к плоскости эмульсии α , что и у исследуемого следа a ($\lg \alpha = 0,23$).

Из приведенных измерений следовало, что заряд частицы a $z_a \leq 3$, и по-видимому, даже меньше 3. С другой стороны, площадь следа a несколько превышала площадь соответствующих участков в протонных следах, из чего следовало, что по крайней мере масса частицы a превышала протонную массу.

Счетом зерен, а также счетом промежутков в следе было установлено, что след b принадлежит π -мезону, останавливающемуся в эмульсии. Поскольку в месте остановки π -мезона не замечено следа μ -мезона распада, след b следует приписать π^- -мезону. Его энергия с учетом возможного страглинга пробега определена равной $29,4 \pm 1,2$ Мэв. Тормозная способность используемой эмульсии в пределах 1—2% совпадала с тормозной способностью эмульсии Иلفорд G-5. Поэтому для определения энергии легких частиц по их пробегам использовались таблицы (⁴), а энергия осколков по их пробегам определялась согласно данным, приведенным в работе (⁵).

Рассматриваемый случай не может быть интерпретирован как ядерное расщепление от Σ -гиперона, так как при поглощении Σ^- -гиперона ядром согласно схеме Гелл — Манна должна идти реакция $\Sigma^- + p \rightarrow \Lambda^0 + n$. Из того факта, что след короткий, следует, что расщепление могло произойти в результате захвата Σ^- -гиперона легким ядром типа C, N, O, а не тяжелым,

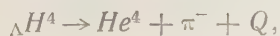


Рис. 1

как Ag и Bg. Вылет π -мезона при этом станет возможным лишь в случае, если Λ^0 -частица поглотится остатком ядра, которое в свою очередь должно находиться в покое. Λ^0 -частица должна затем распасться внутри покоящегося осколка и испустить π^- -мезон. Разумеется, такой процесс без вылета заряженных частиц в первичном акте и без передачи импульса остатку ядра, захватывающего Λ^0 -частицу, весьма невероятен, если вообще и возможен.

На этом основании случай был интерпретирован как распад нестабильного осколка, ассоциировавшего Λ^0 -частицу. При анализе различных возможных схем распада осколка считалось, что конечное ядро отдачи c должно быть стабильно (или иметь большой период полураспада) относительно испускания заряженных частиц в согласии с отсутствием следов последних. Кроме того, для существования осколка ΔM_z^A в течение времени пролета 39μ в эмульсии ($\sim 10^{-12}$ сек.) считалась обязательной стабильность ядра M_z^{A-1} относительно испускания нуклонов.

Из двухчастичных схем распада с результатами измерений согласуется только схема



где энергосодержание $Q \approx 31$ Мэв. Однако получающееся в этом случае значение энергии связи Δ^0 -частицы $B_\Delta \approx 26$ Мэв слишком велико и не согласуется со средним значением B_Δ из измерений других авторов (1–2 Мэв). По тем же соображениям не проходит, повидимому, и вариант трехчастичной схемы:

$$\Delta H^4 \rightarrow He^3 + \pi^- + n + Q,$$

для которого с учетом всех ошибок измерений, страгалинга пробегов и неопределенности кривых пробег — энергия получается значение $Q = (31,0 \pm 1,6)$ Мэв и таким образом, $B_\Delta = (5,1 \pm 1,8)$ Мэв (считается, что $Q_\Delta = 36,92 \pm 0,22$ Мэв ⁽⁶⁾).

Из всех проанализированных трехчастичных схем распада не могут быть отклонены по тем или иным соображениям только следующие три схемы:

$$\Delta H^3 \rightarrow \pi^- + He^3 + \gamma + Q_1$$

$$Q_1 = 50 \pm 8 \text{ Мэв} \quad B_\Delta = -7,5 \pm 9 \text{ Мэв} \quad (1)$$

$$\Delta H^4 \rightarrow \pi^- + He^4 + \gamma + Q_2$$

$$Q_2 = 51 \pm 9,5 \text{ Мэв} \quad B_\Delta = -6 \pm 10 \text{ Мэв} \quad (2)$$

$$\Delta He^7 \rightarrow \pi^- + Li^6 + n + Q_3$$

$$Q_3 = 35,5 \pm 2,2 \text{ Мэв} \quad B_\Delta = 4,2 \pm 2,4 \text{ Мэв.} \quad (3)$$

Таким образом, рассматриваемый случай представляет собой либо распад гиперфрагмента ΔHe^7 с относительно большим значением $B_\Delta = 4,2 \pm 2,4$ Мэв, либо радиационный распад нестабильного осколка ΔH^3 или ΔH^4 с вылетом γ -кванта с энергией E_γ соответственно 19 ± 8 Мэв или 20 ± 9 Мэв. (Неопределенность E_γ обусловливается в основном ошибками при определении направления вылета частицы c .)

В настоящее время известно около 100 случаев распада гиперфрагментов. Таким образом, при справедливости схем (1) или (2) наблюдаемый случай мог бы соответствовать относительной вероятности радиационного распада гиперфрагмента около 1%. Повидимому, механизм образования γ -кванта в рассматриваемом случае мог быть таким же, как при аномальном π — μ распаде с короткопробежными μ -мезонами и при радиационном распаде τ -мезона по схеме $\tau \rightarrow 3\pi + \gamma$ (тем более, что значение для вероятности радиационного распада осколка можно получить теоретически близким к 1% по тем же формулам ⁽⁷⁾, что и для распадов $\pi \rightarrow \mu + e + \gamma$, $\tau \rightarrow 2\pi + \gamma$, $K \rightarrow \mu + \nu + \gamma$).

Из остальных лучей первичной звезды 20 оказались следами стабильных частиц, остановившихся в эмульсии, и 2 следа не окончились в пачке.

В заключение авторы выражают благодарность И. И. Гуревичу за интерес к работе и ценные советы, Л. В. Сурковой и С. А. Чуевой за помощь в работе, Ю. Л. Соколову за ознакомление со способом фотометрирования коротких следов и А. И. Базь за участие в обсуждении проблемы легких гиперфрагментов.

Поступило
25 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Алперс, Р. И. Герасимова, И. И. Гуревич, А. М. Мишакова, Л. В. Суркова, ДАН, 105, № 2, 237 (1955). ² А. А. Варфоломеев, Р. И. Герасимова, Е. А. Замчалова, М. И. Подгорский, М. Н. Щербакова, ЖЭТФ, 30, № 6 (1956). ³ Е. А. Альбицкая, Ю. Л. Соколов, Отчет АН СССР за 1954 г. ⁴ H. Fay, K. Gottstein, K. Hain, Nuovo Cimento, 11, Suppl. № 2, 234 (1954). ⁵ J. R. Lonchamp, Ann. de Phys., 12-e Sér., 10, 201 (1955). ⁶ M. W. Friedlander, D. Keefe, M. G. K. Menon, M. Merlin, Phil. Mag., 45, 533 (1954). ⁷ T. Eguchi, Phys. Rev., 85, 943 (1952); M. Annis, L. Taffara, B. Dequal, Nuovo Cimento, 12, 813 (1954); T. Eguchi, Bull. Am. Phys. Soc., 30, № 3, 19 (1955).

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС, А. А. КАПЛЯНСКИЙ и Б. В. НОВИКОВ

ЭКСИТОННАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КРИСТАЛЛАХ

В последнее время значительное распространение получило представление о большой роли возбужденных (экситонных) состояний кристаллов в явлениях фотоэлектрического эффекта. Предполагается ^(1,2), что экситоны, являясь нейтральными квазичастицами, способны тем не менее создавать носители тока либо при тепловой диссоциации, либо при взаимодействии с локальными нарушениями решетки. Основываясь на опытных данных, В. П. Жузе и С. М. Рывкин пришли к выводу об участии экситонов в образовании фототока в закиси меди ⁽³⁾. В дальнейшем экситонный механизм внутреннего фотоэффекта был предложен также для ряда других кристаллов ^(4,5). Опыты Апкера и Тафта свидетельствуют о важной роли экситонов и в явлениях внешнего фотоэлектрического эффекта ⁽⁶⁾.

Новые возможности для исследования вопроса о роли экситонов в явлениях фотоэффекта позволили обнаружить у ряда кристаллов линейную структуру длинноволнового края спектра поглощения, которая, как считают, связана с возбуждением экситонов. Прежде всего был отмечен параллелизм между наличием у кристаллов экситонной структуры поглощения и их сильной фоточувствительностью ⁽⁷⁾. Этот параллелизм особенно наглядно проявился в случае различных кристаллических модификаций одного вещества ⁽⁸⁾. В пользу предположения об экситонном механизме внутреннего фотоэффекта может говорить и то обстоятельство, что фоточувствительность многих кристаллов сосредоточена в узкой спектральной области на длинноволновом краю поглощения, т. е. как раз в области экситонного поглощения ^(5,7). Большой интерес поэтому представляет детальное изучение кривой спектральной фоточувствительности кристаллов, обладающих дискретной экситонной структурой поглощения. В случае, если оптическое возбуждение экситонов в кристалле приводит к появлению фототока, следует ожидать, что спектральная кривая фотоэффекта будет иметь «тонкую структуру», сопоставимую с дискретной структурой на краю поглощения.

В качестве объектов для подобного исследования нами были выбраны кристаллы HgJ_2 и CdS , обладающие лицеватой структурой края поглощения ⁽⁹⁻¹³⁾. Хотя внутренний фотоэффект в этих кристаллах изучался неоднократно, имеющиеся экспериментальные спектральные характеристики фотоэффекта как для HgJ_2 ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾, так и для CdS ⁽¹⁶⁻²⁰⁾, не позволяют установить какое-либо соответствие с известными спектроскопическими данными относительно структуры края поглощения ⁽⁹⁻¹³⁾. Поэтому в настоящей работе мы тщательно исследовали спектральные кривые фоточувствительности кристаллов HgJ_2 ⁽²¹⁾ и CdS ⁽²²⁾ в той области спектра вблизи края поглощения кристаллов, где наблюдаются узкие линии, связываемые с возбуждением экситонов. Измерения велись при $T=77,3^\circ\text{K}$ на монокристаллах, причем освещение образцов производилось поляризованным светом. Спектральное разложение света осуществлялось трехпризменным монохроматором сравнительно большой дисперсии; значения фототока записывались непрерывно с помощью электронного самописца.

Измерения фотопроводимости HgJ_2 ⁽²¹⁾ производились на монокристаллах-пластинках, как содержащих оптическую ось, так и перпендикулярных к ней. В спектрах поглощения монокристаллов первого типа наблюдается при $T=77,3^\circ\text{K}$ одна линия $\lambda 5330 \text{ \AA}$, поляризованная с электрическим вектором, перпендикулярным оптической оси кристалла ⁽¹¹⁾. Мы обнаружили, что спектральная кривая fotocувствительности, как и поглощение ⁽¹¹⁾, существенным образом зависит от состояния поляризации падающего света

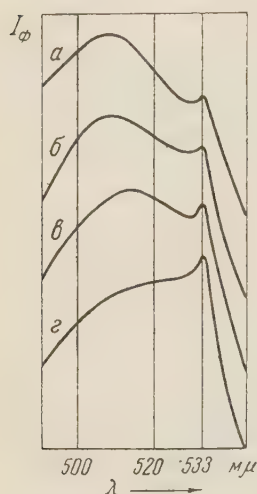


Рис. 2

и ориентации кристалла относительно луча. Из большого многообразия спектральных кривых фотоэффекта, полученных для различных взаимных ориентаций светового вектора (E), направления падения света (I) и оптической оси кристалла (c), можно выделить три основные кривые, которые изображены на рис. 1, где они сопоставлены с соответствующими спектрами поглощения*. Кривая A соответствует случаю обыкновенного луча ($E \perp c$). Узкий провал фотоэффекта на коротковолновом спаде широкого максимума находится на месте линии $\lambda 5330 \text{ \AA}$. Кривая B соответствует случаю необыкновенного луча, причем $E \parallel c$. Кривая B соответствует более общему случаю необыкновенного луча, когда угол между E и c отличен от 0° . Соответственно поглощению ⁽¹¹⁾ на спектральной кривой фотоэффекта в ее длинноволновой стороне fotocувствительность усиливается и появляется узкий пик фотоэффекта на месте линии $\lambda 5330 \text{ \AA}$. На рис. 2 изображено несколько кривых для необыкновенного луча, полученных при увеличении E с (E с) (соответствующее изменение поглощения изображено на рис. 2 в работе ⁽¹¹⁾). При исследовании пластинок HgJ_2 , перпендикулярных оптической оси, найдено, что кривые фотопроводимости при нормальном падении света любой поляризации, а также естественного света, имеют характер кривой A рис. 1 для обыкновенного луча.

Далее аналогичному исследованию подвергались кристаллы CdS ⁽²²⁾, где измерения производились на пластинках, содержащих оптическую ось. На рис. 1 изображены кривые fotocувствительности кристалла CdS (для различных взаимных ориентаций c , E и I), сопоставленные с соответствующими спектрограммами поглощения, взятыми из работы ⁽¹³⁾. Кривая D отвечает случаю необыкновенного луча, когда c составляет острый угол с E . Узкий пик фотоэффекта $\lambda 4869 \text{ \AA}$ совпадает с линией поглощения $\lambda 4869 \text{ \AA}$ ^(12, 13), а пики $\lambda 4840 \text{ \AA}$ и $\lambda 4820 \text{ \AA}$ совпадают с центрами полос $\lambda \lambda 4836-4815 \text{ \AA}$ и $\lambda \lambda 4809-4800 \text{ \AA}$, наблюдаемых при $T = 4,2^\circ\text{K}$ ⁽¹³⁾, если учесть температурное смещение этих полос при нагревании кристалла до $T = 77,3^\circ\text{K}$. Кривая G отвечает случаю обыкновенного луча. Три узких провала фотоэффекта совпадают по положению с пиками фотоэффекта предыдущей кривой и находятся на месте линий поглощения. Из сравнения кривых фотоэффекта G и D рис. 1 для CdS с кривыми для соответствующих взаимных ориентаций E, c и I для HgJ_2 (кривые A и B рис. 1) видно большое сходство в основном характере этих кривых, обусловленное сходством оптических свойств одноосных и дихроичных кристаллов HgJ_2 и CdS .

Наличие пиков фотоэффектов $\lambda 5330 \text{ \AA}$ у HgJ_2 (рис. 1Б) и $\lambda 4869 \text{ \AA}$, $\lambda 4840 \text{ \AA}$ и $\lambda 4820 \text{ \AA}$ у CdS (рис. 1Д), положение которых совпадает с положением линий поглощения в этих кристаллах, прямо говорит о том, что поглощение света в данных линиях приводит к возникновению фототока в кристаллах. Если справедливо предположение о принадлежности

* По оси ординат на рис. 1, 2, 4 отложены значения фототока на единицу падающей энергии в произвольных единицах для каждой кривой.

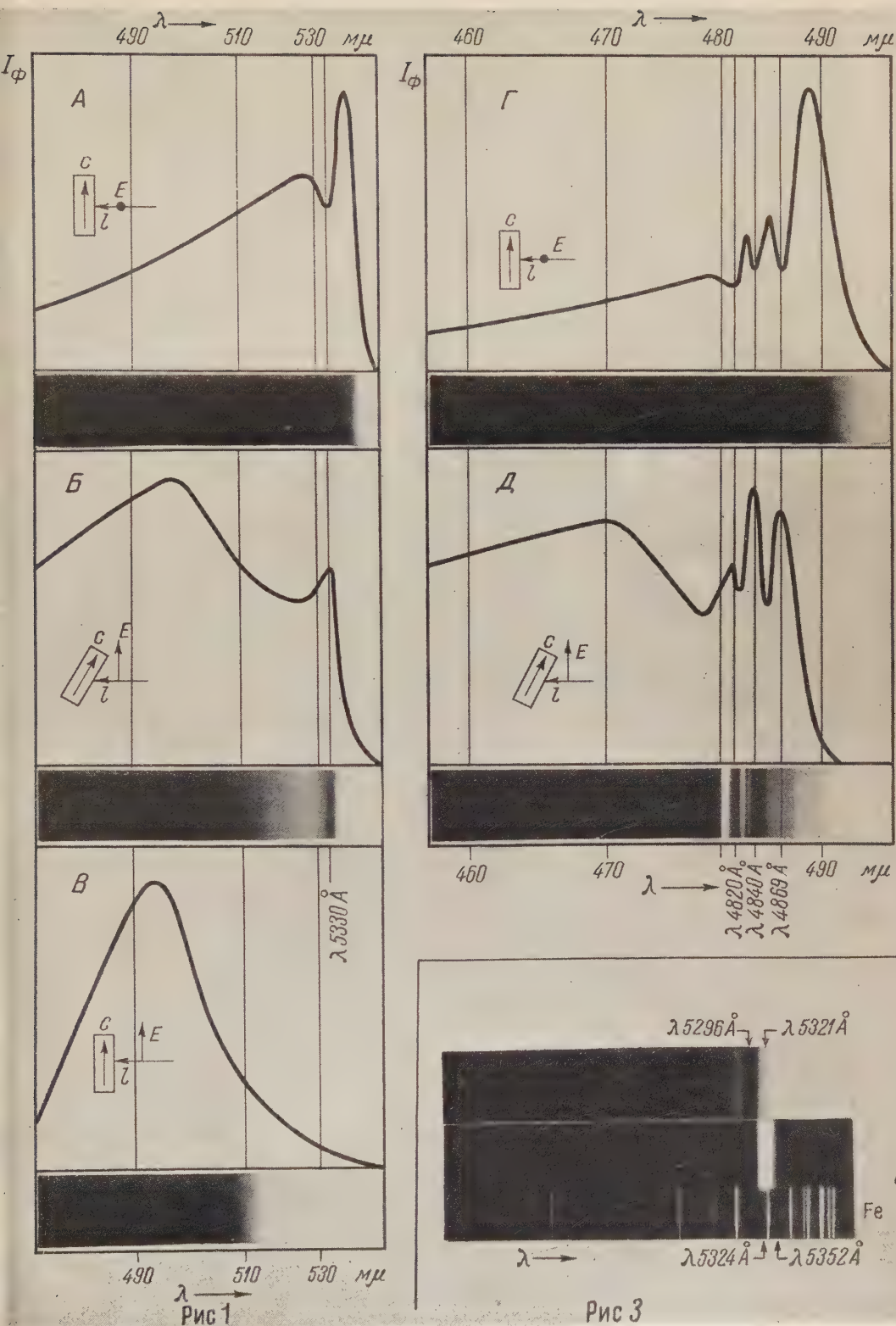


Рис 1

Рис 3

Рис. 1. Спектральное распределение чувствительности внутреннего фотоэффекта в кристаллах HgJ_2 (кривые А, Б, В) и CdS (кривые Г и Д) в сравнении со спектрами поглощения этих кристаллов

Рис. 3. Спектры излучения (б) и поглощения (а) кристаллов HgJ_2 при $T = 4,2^\circ \text{K}$

линейчатой структуры поглощения HgJ_2 и CdS экситонному поглощению, то из наших опытов непосредственно следует, что оптическое возбуждение экситонов в этих кристаллах вызывает внутренний фотоэффект. Экситонный механизм фотоэффекта в кристаллах, первичным актом которого является оптическое возбуждение экситонов, получает в этом случае экспериментальное доказательство.

Наличие на спектральных кривых фотопроводимости HgJ_2 и CdS широких бесструктурных максимумов, расположенных в области краев поглощения обыкновенного и необыкновенного лучей, связано, вероятно, со сплошным поглощением, монотонно возрастающим вблизи длинноволновых краев поглощения в сторону больших частот. Таким образом, фотоэффект в исследованных кристаллах возникает не только при поглощении света в линиях, но и при поглощении его в сплошном спектре. Следует заметить, однако, что рекомбинация электронов и дырок, которые, как считают, образуются при поглощении света в сплошной полосе, может частично идти через промежуточные экситонные состояния, которые могут образовывать фототок подобно экситонам, созданным при оптическом возбуждении.

Предположение об образовании экситонов путем рекомбинации электронов и дырок подтверждается опытами по люминесценции кристаллов. При облучении кристаллов HgJ_2 светом из области сплошного поглощения мы наблюдали линейчатое излучение, расположенное около длинноволнового края поглощения HgJ_2 ⁽²¹⁾. При $T = 4,2^\circ\text{K}$ это излучение состоит из двух полностью поляризованных с $E \perp c$ линий, $\lambda 5324 \text{ \AA}$ и $\lambda 5352 \text{ \AA}$, которые по положению, относительной интенсивности и поляризации соответствуют линиям поглощения $\lambda 5296 \text{ \AA}$ и $\lambda 5321 \text{ \AA}$, наблюдавшимся при температуре жидкого гелия⁽¹¹⁾ (рис. 3). Можно считать, что это излучение является резонансным излучением экситонов при их аннигиляции. Аналогичное резонансное излучение наблюдается и в случае CdS^* .

Из вида кривых фотопроводимости для HgJ_2 и CdS следует, что пики фотоэффекта на месте линий поглощения появляются лишь при определенных взаимных ориентациях s , E и I (рис. 1 Б, Д). При другой взаимной ориентации s , E и I вместо пиков на месте линий, наоборот, наблюдаются узкие провалы фотоэффекта (рис. 1 А, Г). Это явление мы объясняем поляризацией линий, вследствие чего величина коэффициента поглощения в них зависит от взаимного расположения s , E и I . В случае необыкновенного луча (рис. 1 Б, Д) это расположение таково, что коэффициент поглощения в линии сравнительно мал⁽¹¹⁾, в результате чего свет в линиях проникает глубоко в кристалл, создавая фототок (на кривых фотоэффекта — пики на месте линий). Когда же $E \parallel c$ (рис. 1 А, Г), коэффициент поглощения в поляризованных с $E \parallel c$ линиях весьма велик⁽¹¹⁾, так что свет в линиях поглощается практически целиком уже в тонком поверхностном слое. Фотоэффект в линиях в поверхностном слое может быть много меньше, чем в объеме (возможное объяснение этому приводится ниже), вследствие чего свет, поглощенный в линии, почти не дает фототока (провалы фотоэффекта на месте линии).

На рис. 4 изображено изменение пика фотоэффекта $\lambda 4869 \text{ \AA}$ (кривая фотоэффекта в CdS для необыкновенного луча) при увеличении $\angle Ecs$.

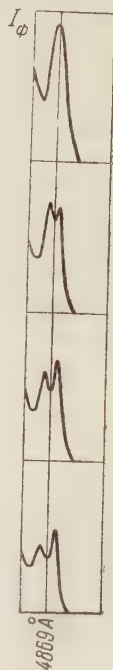


Рис. 4

* Это следует из опытов М. А. Якобсон в нашей лаборатории, показывающих, что известное «голубое» излучение CdS , обнаруженное и исследованное Крегером⁽²³⁾ и Кликсом⁽¹⁹⁾, соответствует линейчатому поглощению CdS ⁽¹³⁾. Как показали В. А. Архангельский и П. П. Феофилов, подобное резонансное излучение имеется не только у HgJ_2 и CdS , но и у кристаллов PbJ_2 и AgJ_2 .

Своеобразное «самообращение» пика связано, очевидно, с ростом коэффициента поглощения в поляризованной с $E \perp c$ линии, из-за чего свет в центре линии начинает поглощаться в поверхностном слое, в то время как на краях линий свет еще проникает в глубь кристалла. Сходное самообращение наблюдалось Апкером и Тафтом на экситонных максимумах спектральных кривых выхода внешнего фотоэффекта⁽⁶⁾. Оно объяснялось Хеббом⁽²⁴⁾ на основе представлений о гибели экситонов вблизи поверхности кристаллов⁽²⁾. Это предположение о гибели экситонов вблизи поверхности кристаллов можно использовать и в нашем случае для объяснения понижения выхода фотоэффекта при поглощении света в линиях в поверхностном слое кристалла, ведущего к провалам на кривых фотоэффекта и самообращению пика фотоэффекта при повороте кристалла.

Нами проведен также ряд опытов по выяснению влияния на кривые фотоэффекта красной и инфракрасной подсветки, которая, как известно^(18, 25), приводит к понижению fotocувствительности HgJ_2 и CdS . Оказалось, что подсветка в случае HgJ_2 сильно уменьшает fotocувствительность лишь в участках сплошного поглощения света, не действуя на пик фотоэффекта λ 5330 Å. Наоборот, в случае CdS предварительная засветка красным и инфракрасным светом может полностью уничтожить пик фотоэффекта λ 4869 Å, но слабо сказывается на остальной части спектральной кривой. Освещение в полосе основного поглощения кристаллов после выключения подсветок приводит к постепенному восстановлению обычного вида кривых. Эти явления требуют, разумеется, дальнейшего, более глубокого изучения.

Ленинградский физико-технологический институт
Академии наук СССР

Поступило
22 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Mott, Proc. Roy. Soc., **167**, 384 (1938). ² F. Seitz, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, N. Y., 1952. ³ В. П. Жузе, С. М. Рывкин, ЖЭТФ, **20**, 152 (1950); ДАН, **76**, 241 (1951); Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 93 (1952). ⁴ В. Е. Лашкарев, Г. А. Федорус, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 81 (1952). ⁵ W. Tyler, R. Sproull, Phys. Rev., **83**, 548 (1951). ⁶ L. Apker, E. Taft, Phys. Rev., **79**, 964 (1950); **81**, 698 (1951); **82**, 814 (1951). ⁷ Е. Ф. Гросс, М. Л. Белле, ЖТФ, **25**, 948 (1955). ⁸ Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, ЖТФ, **25**, 1661 (1955). ⁹ S. Nikitine, M. Sieskind, et al., C. R., **238**, 1786 (1954). ¹⁰ S. Nikitine, M. Sieskind, C. R., **240**, 1324 (1955). ¹¹ Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, ЖТФ, **25**, 2061 (1955). ¹² Е. Ф. Гросс, Н. А. Карьев, ДАН, **84**, 471 (1952). ¹³ Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ЖТФ, **25**, 364 (1955); ДАН, **102**, 485 (1955); ЖТФ, **26**, № 6 (1956). ¹⁴ Е. К. Пудейко, ДАН, **67**, 1009 (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 34 (1952). ¹⁵ Д. В. Чепур ЖТФ, **25**, 2411 (1955). ¹⁶ G. Bergmann, J. Hänsler, Zs. Phys., **100**, 50 (1936). ¹⁷ Е. К. Пудейко, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 707 (1951). ¹⁸ R. Frerichs, Phys. Rev., **72**, 594 (1947). ¹⁹ C. Klick, Phys. Rev., **89**, 274 (1953). ²⁰ H. Gobrecht, A. Bartschat, Zs. Phys., **136**, 224 (1953). ²¹ Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Б. В. Новиков, ЖТФ, **26**, 697 (1956). ²² Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Б. В. Новиков, ЖТФ, **26**, № 4 (1956). ²³ F. Kröger, Physica, **7**, 1 (1940). ²⁴ R. Hebb, Phys. Rev., **81**, 702 (1951). ²⁵ F. Kämpf, Ann. Phys., **66**, 463 (1921); Zs. Phys., **38**, 104 (1926).

В. А. ИЛЬИНА и В. К. КРИЦКАЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКИХ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 4 V 1956)

При определении искажений кристаллической решетки холоднодеформированного железа и статических искажений твердого раствора в кристаллах мартенсита мы обнаружили, что величина этих искажений ($\sqrt{u_{\text{ст}}^2}$), полученная из измерений интенсивностей рентгеновских отражений в кобальтовом излучении, больше, чем величина $\sqrt{u_{\text{ст}}^2}$, полученная в молибденовых лучах для тех же материалов (¹⁻³). Разница в значениях величины искажений не могла быть отнесена за счет ошибок опыта, так как оказалась слишком большой. Например, для мартенсита с 0,41% С значение $\sqrt{u_{\text{ст}}^2}$, измеренное в кобальтовом излучении, составляло 0,09 Å, а измеренное в молибденовых лучах 0,06 Å, т. е. разница составляла 40%. Аналогичные результаты (в процентном отношении) были получены и для деформированного железа. О несходимости результатов по определению $u_{\text{ст}}^2$, проведенным в двух излучениях с различной длиной волны для деформированного вольфрама, сообщалось также в работе (⁴). Поскольку величина искажений кристаллической решетки является характеристикой состояния материала, она не должна зависеть от способа измерения, если исследуемый материал не подвергается никаким дополнительным обработкам. Следовательно, полученное различие в результатах для $u_{\text{ст}}^2$ при измерении интенсивностей в двух излучениях могло явиться следствием неучета каких-то факторов, по-разному проявляющих себя в разных излучениях.

С целью изучения влияния жесткости (длины волны) излучения на результаты определения величины $\sqrt{u_{\text{ст}}^2}$ мы провели исследование в четырех различных рентгеновских излучениях, а именно: в молибденовом, кобальтовом, железном и хромовом. Объектами исследования служили образцы деформированного α -железа и α -твердого раствора железа с 0,8% Nb. Определялись искажения третьего рода в железе после пластической деформации (напиливанием) и статические искажения твердого раствора в сплаве Fe—Nb. Образцы изготовлялись из напиленных порошков. Перед рентгено съемкой порошок сплава Fe—Nb нагревался при 800° в течение 2 час.

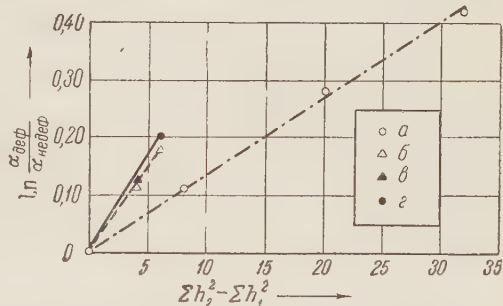


Рис. 1. Зависимость $\ln(\alpha_{\text{деф}}/\alpha_{\text{недеф}})$ от $\Sigma h_2^2 - \Sigma h_1^2$ для α -железа, полученная в различных излучениях: а — Mo, б — Co, в — Cr, г — Fe

Определение величины статических искажений производилось из измерений интенсивностей большого числа отражений (от $\Sigma h_i^2 = 2$ до $\Sigma h_i^2 = 62$), что исключало возможность случайных ошибок. Величина $\overline{u_{ст}^2}$ вычислялась из выражения (1)

$$\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{4\pi^2}{3a^2} \overline{u^2} [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)],$$

где в случае определения искажений III рода в деформированном железе

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_{\text{деф. жел}}}{\alpha_{\text{недеф. жел}}}; \quad \alpha = \frac{J_{h_1 k_1 l_1}}{J_{h_2 k_2 l_2}},$$

а при определении статических искажений твердого раствора в сплаве Fe—Nb

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_{\text{тв. р-ра}}}{\alpha_{\text{недеф. жел}}}.$$

На рис. 1 и 2 представлена зависимость логарифма отношения α_1/α_2 от порядка отражения для исследованных материалов — железа и сплава Fe—Nb.

Как видно из рис. 1 и 2, прямые, проходящие через точки, полученные по данным измерения в молибденовом излучении, имеют в обоих случаях

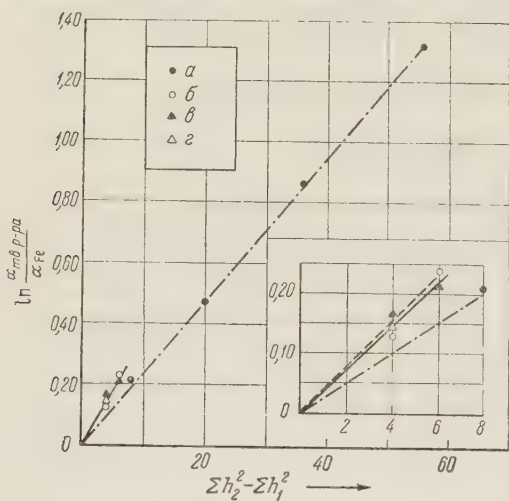


Рис. 2. Зависимость $\ln(\alpha_{\text{тв. р-ра}}/\alpha_{\text{жел}})$ от $\Sigma h_i^2 - \Sigma h_j^2$ для Fe—Nb-твердого раствора, полученная в различных излучениях: а — Mo, б — Fe, в — Co, г — Cr

значительно меньший наклон, чем прямые, проведенные через точки, полученные в излучениях с большей длиной волны (K_{α} -Co, K_{α} -Fe, K_{α} -Cr). При этом угол наклона последних трех прямых практически один и тот же. Вычисленные по этим данным значения статических искажений кристаллической решетки $\sqrt{\overline{u_{ст}^2}}$ для деформированного железа и твердого раствора Fe—Nb приведены в табл. 1. Там же помещены полученные нами ранее результаты для закаленной углеродистой стали (2, 3). Полученные экспериментальные данные весьма убедительно и наглядно показали, что определения статических искажений в мягком излучении, как, например, в хромовом, железном и кобальтовом, дают в пределах точности

эксперимента одинаковые значения $\sqrt{\overline{u_{ст}^2}}$, которые значительно выше полученных в молибденовых лучах.

В опубликованных в литературе работах такого характера измерения интенсивности производились, как правило, в относительно мягких излучениях. Поэтому сравнение данных различных авторов давало удовлетворительное совпадение результатов. В связи с обнаруженным расхождением в значениях $\sqrt{\overline{u^2}}$ в зависимости от длины волны применяемого излучения эта величина может рассматриваться лишь как условная величина статических искажений кристаллов данного материала, и сравнение между собой значений $\sqrt{\overline{u_{ст}^2}}$ имеет смысл лишь в том случае, если измерения интенсивностей производились в одном и том же излучении. Поскольку экспериментально было показано, что закон ослабления интенсивности рентгеновских

интерференций как в случае динамических искажений (тепловых колебаний атомов), так и при наличии статических искажений решетки (не изменяющихся во времени смещений атомов) один и тот же и описывается множителем $e^{-G \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$, где $G = \frac{16}{3} \pi^2 \bar{u}^2$, надлежало установить, существует ли также и для определяемой величины тепловых смещений зависимость от длины волны, как это было обнаружено для статических искажений.

Изучение влияния различной жесткости излучения на величины динамических искажений кристаллической решетки (или на величину характеристической температуры) производилось нами на серебре и алюминии. Выбор этих материалов был обусловлен тем, что относительно слабая межатомная связь в кристаллах этих металлов, характеризующаяся относительно большими амплитудами тепловых колебаний атомов и малыми значениями $m\theta^2$ (m — масса атома, θ — характеристическая температура), давали возможность определять изменение теплового фактора интенсивности в мягком излучении с достаточной точностью. Рентгеносъемки Ag и Al велись в двух излучениях — молибденовом и кобальтовом — при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В молибденовых лучах определялись интенсивности отражений с индексами (220), (311), (511), (531); в кобальтовом излучении (111), (200), (220), (311), (331), (420).

Величины среднеквадратичных смещений атомов при тепловых колебаниях и характеристическая температура определялись из соотношения:

$$\ln \frac{\alpha_{+23^\circ}}{\alpha_{-185^\circ}} = \frac{4\pi^2}{3a^2} (\bar{u}_{+23^\circ}^2 - \bar{u}_{-185^\circ}^2) [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)] =$$

$$= \frac{3\pi^2}{a^2 m k} \varphi(\theta) [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)],$$

где

$$\alpha_{+23^\circ} = \left(\frac{J_{h_1 k_1 l_1}}{J_{h_2 k_2 l_2}} \right)_{+23^\circ}; \quad \alpha_{-185^\circ} = \left(\frac{J_{h_1 k_1 l_1}}{J_{h_2 k_2 l_2}} \right)_{-185^\circ}; \quad \varphi(\theta) = \frac{1}{\theta} \left[\frac{\Phi(\theta/T_2)}{\theta/T_2} - \frac{\Phi(\theta/T_1)}{\theta/T_1} \right].$$

На рис. 3 и 4 представлена зависимость $\ln \frac{\alpha_{+23^\circ}}{\alpha_{-185^\circ}}$ от разности сумм квадратов индексов отражающих плоскостей для серебра и алюминия. Экспериментальные точки (соответствующие значениям $\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$), полученные в двух излучениях: K_α -Co и K_α -Mo, практически ложатся на одну прямую, по тангенсу угла наклона которой и определяется $\Delta \bar{u}_d^2$, характеристическая температура и $\sqrt{\bar{u}_d^2}$ — среднеквадратичное смещение атомов при тепловых колебаниях.

Полученные результаты показывают, что, независимо от длины волны применяемого рентгеновского излучения, величины среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний ($\sqrt{\bar{u}^2}$) и характеристической температуры (θ), определяемые из измерений интенсивности при двух температурах, имеют одинаковые значения (табл. 2). Эти результаты находятся в хорошем

Таблица 1

Значения величины статических искажений, определенные в различных излучениях, для деформированного железа и твердых растворов Fe — Nb и Fe — C

	K_α -Cr	K_α -Fe	K_α -Co	K_α -Mo
Железо армо деформированное	0,142	0,144	0,135	0,093
Сплав Fe + 0,8% Nb, отожженный	0,148	0,148	0,151	0,121
Мартенсит с 0,41% C	—	—	0,090	0,060

согласии с данными для характеристической температуры, полученными из измерений теплоемкости ^(5, 6).

Таким образом, хотя ослабление интенсивности рентгеновских интерференций в зависимости от индексов отражающих граней как при наличии статических искажений кристаллической решетки, так и при усилении тепловых колебаний атомов (динамических искажений) подчиняется одному

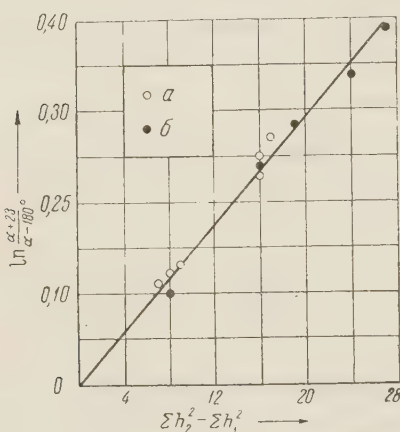


Рис. 3

Рис. 3. Изменение $\ln(\alpha_{+23^\circ}/\alpha_{-185^\circ})$ в зависимости от $(\Sigma h_2^2 - \Sigma h_1^2)$ для серебра, полученное в кобальтовом (а) и молибденовом (б) излучениях

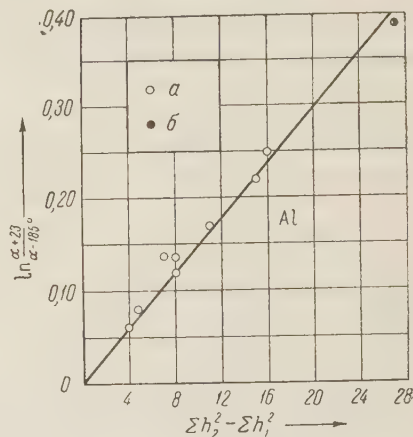


Рис. 4

Рис. 4. Изменение $\ln(\alpha_{+23^\circ}/\alpha_{-185^\circ})$ в зависимости от $(\Sigma h_2^2 - \Sigma h_1^2)$ для алюминия, полученное в кобальтовом (а) и молибденовом (б) излучениях

закону, абсолютные значения величины статических искажений, полученные по измерениям интенсивности, зависят от длины волны рентгеновского излучения, в то время как для величины среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний такой зависимости от длины волны не существует. Из

Таблица 2

	0	$V_{u^2+23^\circ, \text{Å}}$
Алюминий	400	0,178
Серебро	210	0,166

этого следует, что выражение для экспоненциального множителя e^{-2M} , выведенного Дебаем и Валлером для учета ослабления интенсивности вследствие смещения атомов из узлов идеальной решетки при тепловых колебаниях, в случае применения его к расчету величины статических смещений атомов в кристаллах твердых растворов или пластически деформированных металлов требует введения поправок.

Причина расхождения результатов определения величины $V_{u^2+23^\circ}$, полученных в разных излучениях, пока не ясна. Возможно, здесь играет роль характер распределения этих искажений как по их величине, так и по объему кристалла, отличный от распределения тепловых колебаний атомов.

Для правильного и обоснованного объяснения полученных результатов необходимы дальнейшие исследования, главным образом в направлении развития теории рассеяния рентгеновских лучей искаженной решеткой.

Институт металл. ведения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
29 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов. Пробл. металло-вед. и физ. металл., Сборн. 2, 1951. ² В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, ДАН, 85, № 4, 773 (1952); ДАН, 85, № 5, 997 (1952). ³ В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, Н. М. Нолиа, ЖТФ, 25, в. 2, 177 (1955). ⁴ А. Ксхановска, Чехословацк. физич. журн., 4, ноябрь, 463 (1954). ⁵ Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, 1950. ⁶ Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и др., Физическое металловедение, 1955.

П. А. САВИНЦЕВ

О СВЯЗИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 9 V 1956)

Кристаллы часто подвергаются одновременно значительным механическим, термическим и электрическим воздействиям. В таких случаях бывает необходимо оценить совокупность многих свойств кристаллов.

Показана ^(1, 2) связь свойств ионных кристаллов с энергией кристаллической решетки. Однако опыты по определению энергии решетки сложны и данные об энергии кристаллов с примесями отсутствуют. Поэтому полезно найти такую физическую величину, которая не трудно определяется на опыте и связана с механическими, тепловыми, электрическими и прочими свойствами кристалла.

Мы пришли к выводу, что большое число констант, характеризующих свойства кристалла, зависит от молекулярной концентрации. Эту величину мы обозначаем α и находим ее из формулы:

$$\alpha = \frac{D}{M} \cdot 10^3,$$

где D — плотность кристалла, а M — молекулярный вес. Связь α с свойствами щелочно-галогидных кристаллов видна из табл. 1.

Таблица 1

Соли	α	U	$E_{\text{пр}}$	σ	B	ε	n_D	$\beta \cdot 10^6$	Теплота		
									плавления	сублимации	образ. тверд. соедин.
LiF	77	240	3,1	$0,6 \cdot 10^{-2}$	25500	1,9	1,38	30,7	6	63	145
LiCl	49	193	—	$1,5 \cdot 10^{-2}$	19000	—	1,66	40,7	5	47	—
LiBr	40	183	—	—	—	—	1,78	46,7	4,5	45	—
LiI	30	171	—	—	—	—	1,96	55,7	—	44	—
NaF	65	215	2,4	$1,7 \cdot 10^{-2}$	26000	1,75	1,33	32,7	7,6	72	135
NaCl	37	180	1,5	$1,3 \cdot 10^{-2}$	22000	2,25	1,53	36,7	7,0	57	99
NaBr	31	172	1,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	20600	2,65	1,64	39,7	6,1	54	86
NaI	24	161	0,8	$4,0 \cdot 10^{-3}$	—	2,93	1,79	46,5	5,2	50	65
KF	41	190	1,8	$2,0 \cdot 10^{-4}$	27200	1,83	1,35	33,3	6,5	50	134
KCl	26	164	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	23900	—	1,50	33,7	6,4	52	107
KBr	22	158	0,7	$2,0 \cdot 10^{-4}$	22800	—	1,55	36,7	6,2	50	95
KI	19	149	0,6	$1,5 \cdot 10^{-4}$	20500	—	1,68	41,7	4,1	49	79
RbF	28	181	—	—	—	—	1,38	—	6	53	—
RbCl	23	159	0,8	$5,0 \cdot 10^{-5}$	24600	—	1,49	32,8	5	52	106
RbBr	20	152	0,6	$3,5 \cdot 10^{-5}$	23500	—	1,55	34,7	5	51	95
RbI	15	144	0,5	—	—	—	1,64	39,7	5	50	83

Примечание. U — энергия кристаллической решетки в ккал/моль, $E_{\text{пр}}$ — электрическая прочность в мв/см, ε — электронная составляющая диэлектрического коэффициента, σ — ионная проводимость при температуре плавления, B — константа, входящая в уравнение проводимости $\sigma = Ae^{-B/T}$, β — коэффициент линейного расширения, n_D — коэффициент преломления света

Необходимо заметить, что коэффициенты k , связывающие физические константы с α , изменяются при переходе от соединений одного металла

к соединениям другого металла. Иногда коэффициенты k различаются столь мало, что их можно считать совпадающими (см. рис. 1, 2, 3).

В табл. 2 мы продолжаем сравнение механических и электрических характеристик с величиной α . Здесь величина γ/γ_0 показывает относительные значения поверхностной энергии, определенные нами по способу взаимного

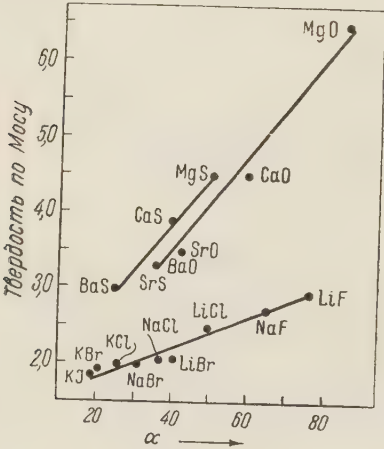


Рис. 1

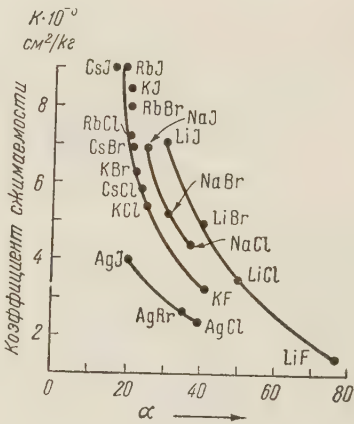


Рис. 2

шлифования ⁽³⁾. Из табл. 2 видно, что с увеличением α увеличивается твердость кристаллов, а диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$ при частоте 10^6 гц) и давление истечения уменьшаются. С увеличением α намечается тенденция

Таблица 2

Соли	α	Твердость				Модуль Юнга, кг/мм^2	Давлен. истеч., кг/мм^2	$\text{tg } \delta \cdot 10^{-4}$	γ/γ_0
		парап- ание	сверление	затух. колеб.	Модуль сдви- га, кг/мм^2				
LiF	77	—	—	—	3204	14000	—	0,4	—
LiCl	49	—	—	25	1696	6000	—	—	—
LiBr	40	2,6	—	—	1718	1900	—	—	—
LiI	30	—	—	—	—	—	—	—	—
NaF	61	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	37	2,5	1,1	20	1234	4400	72	0,6	1,45
NaBr	31	2,4	—	—	923	4780	—	—	1,20
NaJ	24	—	—	—	—	—	—	—	—
KF	41	—	1,3	—	857	7340	—	—	—
KCl	26	—	0,8	7	—	—	50	0,7	1
KBr	22	2,3	0,6	—	369	4470	40	1,0	0,91
KJ	19	2,2	—	—	387	2470	31	1,3	—

к уменьшению модуля сдвига и модуля Юнга. Нам представляется необходимым проверить численные значения модуля Юнга и модуля сдвига для некоторых солей.

Таблица 3

Оксиды	α	U	Твердость, по Мосу	Теплосмкость, ср	Энтродия	Теплота			Т. пл., $^{\circ}\text{C}$
						гидратации	образован.	сублимации	
MgO	85	940	6,5	8,93	6,40	9,7	143,1	130	3073
CaO	59	853	4,5	10,23	9,50	15,9	151,1	128	2858
SrO	43	791	3,5	10,76	13,0	19,5	141,1	117	2703
BaO	35	747	3,3	11,34	16,8	24,5	134,0	90	2196

В табл. 3 дается сравнение свойств окислов второй группы с величиной α . Как видно из данных этой таблицы, при возрастании α увеличиваются теплота сублимации, температура плавления, энергия решетки и твердость и убывают теплоемкость, энтропия; теплота гидратации убывает при возрастании α . Для построения таблиц 1, 2, 3 мы использовали данные (¹⁻¹²).

Заметим, что зависимость некоторых свойств от α наблюдается и для жидких органических диэлектриков.

Из рис. 4 видно, что электрическая прочность гомологического ряда жидких диэлектриков уменьшается с возрастанием α . В твердых диэлектри-

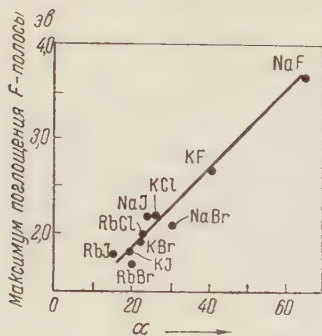


Рис. 3

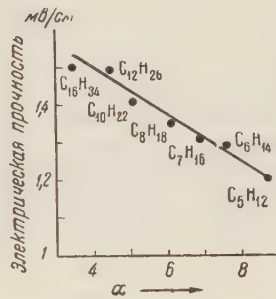


Рис. 4

ках электрическая прочность при увеличении α растет (табл. 1). Это подтверждает высказывания (¹³) о различном механизме пробоя твердых и жидких диэлектриков.

Наблюдается зависимость от α и некоторых свойств металлов как, например, износостойкость (^{4, 14}).

Таким образом, молекулярная концентрация α может рассматриваться как совокупная характеристика многих свойств веществ.

Выражаю благодарность проф. А. А. Воробьеву за обсуждение работы и полезные советы.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
27 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, ДАН, 81, № 3 (1951); Изв. ТПИ, 83 (1956).
- ² А. А. Воробьев, Тр. СФТИ, 5, 3 (1939); Изв. ТПИ, 83 (1956).
- ³ П. А. Савинцев, В. В. Куцепаленко, Изв. ТПИ, 83 (1956); Тр. СФТИ, 34 (1955).
- ⁴ В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, 1, 1937; 2, 1941; 4, 1947.
- ⁵ V. M. Goldschmidt, Ber., 60, 1263 (1927); Zs. f. techn. Phys., 8, 251 (1927).
- ⁶ A. Hippel, J. Appl. Phys., 8, 12 (1937).
- ⁷ Н. С. Курнаков, Собр. избр. раб., 1, 1936; 2, 1939.
- ⁸ Сборн. физических констант, под ред. Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша, 1937.
- ⁹ Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, 1927.
- ¹⁰ А. А. Воробьев, К. А. Водопьянов, ДАН, 94, № 3 (1954).
- ¹¹ В. Зейт, Усп. физ. наук, 18, 4 (1937).
- ¹² Е. К. Завадовская, Изв. ТПИ, 83 (1956).
- ¹³ А. А. Воробьев, А. Ф. Калганов, Изв. ТПИ, 83 (1956).
- ¹⁴ М. М. Хрущов, М. А. Бабичев, ДАН, 88, № 3 (1953).

А. Г. ИВАНОВ

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОРАЗВЕДКЕ

(Представлено академиком О. Ю. Шмидтом 10 V 1956)

Возможности рудной электроразведки практически не были раскрыты полностью из-за пренебрежения фазовыми сдвигами вследствие трудностей экспериментального характера. Наблюдая обычно лишь амплитудное значение какой-либо компоненты поля $M(x) = A_x \sin(\omega t + \varphi_x)$ и используя затем заранее найденные значения так называемого нормального поля $M_n(x) = A_n \sin(\omega t + \varphi_n)$, определяют значение дроби

$$\frac{A_x - A_n}{A_n} = \frac{\Delta A}{A_n}. \quad (1)$$

Этим характеризуют знак и относительную величину аномалии. В действительности же наблюдаемое поле следует рассматривать как результат векторного сложения изучаемых компонент нормального поля и искомого аномального поля: $M_a(x) = A_a \sin(\omega t + \varphi_a)$ (где ω — круговая частота поля; $\varphi_x, \varphi_n, \varphi_a$ — начальные фазовые углы соответствующих компонент в точке x). В случае измерений фазовых углов в распоряжении интерпретатора оказываются все величины, необходимые для вычисления A_a, φ_a согласно известным формулам тригонометрии. Легко убедиться, что если измерять лишь амплитуды поля, то при определении «величины» аномалии по (1) могут быть допущены весьма крупные относительные ошибки, определяемые формулой

$$\frac{\sigma A_a}{A_a} = \frac{A_a - |A_x - A_n|}{A_a} = 1 - \frac{|l - 1|}{[1 + l^2 - 2l \cos(\varphi_x - \varphi_n)]^{1/2}}, \quad \text{где } l = \frac{A_x}{A_n}. \quad (2)$$

В случае $l = 1,2$ и $\varphi_x - \varphi_n = 30^\circ$ ошибка равна 67%, в случае $l = 1,2$ и $\varphi_x - \varphi_n = 10^\circ$ ошибка равна 52%. В случае $\frac{A_a}{A_n} = 2 \cos[\pi \pm (\varphi_n - \varphi_a)]$ в одной точке x присутствие аномального поля по амплитудам совсем не обнаруживается; в случае $A_a + 2A_n \cos(\varphi_n - \varphi_a) < 0$ аномалия по (1) отрицательная и наоборот. Очевидно, для детальной количественной интерпретации принципиально необходимо изучение фазовой структуры переменного поля наряду с изучением его амплитудной характеристики.

За время с 1946 г. нам удалось, преодолев известные экспериментальные трудности, создать необходимую аппаратуру и практически осуществить на ряде объектов амплитудно-фазовые исследования.

Комплекс этих работ обеспечивает проведение ранее отрывочно описанных модификаций амплитудно-фазовых измерений с датчиками в виде двух приемных рамок в разных положениях или трех электродов (¹, ³, ⁴). Мы осуществили и новые, еще не описанные исследования градиентного типа, которые изложены ниже.

Поле создается током, пропускаемым через кабель (в виде петли или линии); поле кабеля описано (⁵, ⁶). Созданный прибор для амплитудно-фа-

зовых измерений, так называемый афиметр, основан на принципе компенсации и состоит из двух простейших фазовращателей RC , к которым присоединены датчики; напряжения с фазовращателей подаются на ламповый нуль-индикатор. Напряжения рабочей частоты на выходе нуль-индикатора при компенсации отсутствуют. При «градиентных» амплитудно-фазовых исследованиях магнитного поля к афиметру присоединяются рамки, жестко скрепленные дюралевой трубкой и расположенные на незначительном расстоянии друг от друга (2,5—3,5 м). Система рамок подвешивается на шарнирном соединении к треноге, строго одинаково относительно вертикали.

Поясним теорию измерений афиметром. В случае, если на первый и второй входы афиметра подаются от двух датчиков напряжения, которые как и p -е компоненты поля различаются по начальным фазовым углам на $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$, но, предположим, уравниены делителем напряжений по амплитудам, то для полной компенсации этих напряжений необходимо ввести в канал первого датчика в измерительном фазовращателе дополнительный фазовый сдвиг, равный $\Delta\varphi$, а также изменить фазу второго напряжения на 180° (на входе прибора). Фазовый угол $\Delta\varphi$ вводится в измерительном фазовращателе путем поворота шкалы до условного деления $n(x)$. Из условия компенсации при любом расположении датчиков можно получить:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = k_1 [n(x) - n_0], \quad (3)$$

где k_1 — цена деления шкалы прибора (для простоты полагаем шкалу линейной); n_0 — отсчет в случае $\Delta\varphi = 0$. Для градиентных измерений в точке x с малым (2б) разном датчиков вдоль профиля x , имеем

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \varphi_p(x+b) - \varphi_p(x-b) = \\ &= \left[\varphi_p(x) + b \frac{\partial \varphi_p(x)}{\partial x} \right] - \left[\varphi_p(x) - b \frac{\partial \varphi_p(x)}{\partial x} \right] = k_1 [n(x) - n_0], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \varphi_p(x)}{\partial x} = \frac{k_1}{2b} [n(x) - n_0]. \quad (5)$$

Из (5) фазовый угол $\varphi_p(x)$ относительно угла в какой-либо «опорной» точке x_0 можно определить интегрированием экспериментальной кривой:

$$\varphi_p(x) - \varphi_p(x_0) = \frac{k_1}{2b} \int_{x_0}^x [n(x) - n_0] dx. \quad (6)$$

Для исключения ошибок за счет оползания нуля прибора (в перерывах между отдельными наблюдениями) предложено производить два измерения при «прямом» положении датчиков (с отсчетом $n(x)$) и при «обратном» положении (с отсчетом $\bar{n}(x)$); в последнем случае места расположения датчиков взаимно заменяются. При этих условиях расчетные формулы не содержат n_0 и имеют вид:

$$\frac{\partial \varphi_p(x)}{\partial x} = \frac{k_1}{b} \frac{n(x) - \bar{n}(x)}{2}; \quad \varphi_p(x) - \varphi_p(x_0) = \frac{k_1}{b} \int_{x_0}^x \frac{n(x) - \bar{n}(x)}{2} dx. \quad (7)$$

В случае линейности шкалы положение нуля прибора n_0 на шкале можно определить как среднеарифметическое из отсчетов $n(x)$ и $\bar{n}(x)$. При измерениях отношений амплитуд $m(x)$ в точке x при небольшом разном датчиков вдоль профиля x имеем

$$\frac{A_p(x+b)}{A_p(x-b)} = \frac{A_p(x) + b \partial A_p(x)/\partial x}{A_p(x) - b \partial A_p(x)/\partial x} = m(x) = k_2 [S(x) - S_0] + 1, \quad (8)$$

где $S(x)$ — отсчет в делениях шкалы прибора при наличии компенсации; S_0 — отсчет в делениях шкалы прибора при компенсации в том особом

случае, когда $m(x) = 1$; k_2 — цена деления шкалы прибора, предполагаемая для простоты линейной и определяемая при градуировке прибора;

$$q(x) = \frac{\partial A_p(x)/\partial x}{A_p(x)} = \frac{1}{b} \frac{m(x) - 1}{m(x) + 1} \cong \frac{1}{2b} [m(x) - 1], \quad (9)$$

так как $m(x) - 1 \ll 1$. Выражение в левой части (9), представляющее логарифмическую производную $A_p(x)$, может быть названо приведенным

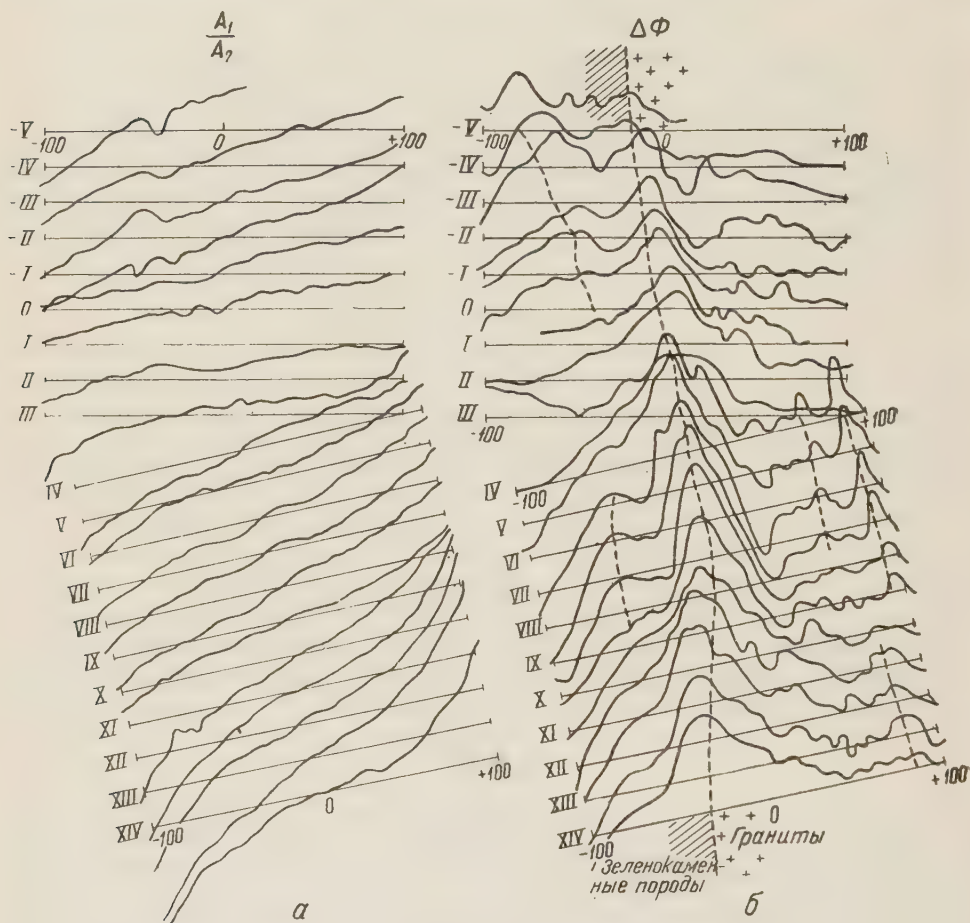


Рис. 1

градиентом $A_p(x)$ в точке x : с точностью до величин высшего порядка малости при наблюдениях с «прямым» и с «обратным» положением датчиков (с отсчетами $S(x)$ и $\bar{S}(x)$) из формул исключается S_0 :

$$q(x) = \frac{\partial (\ln A_p(x))}{\partial x} = \frac{k_2}{b} \frac{S(x) - \bar{S}(x)}{2} = \frac{1}{2b} [m(x) - 1],$$

$$\ln \frac{A_p(x)}{A_p(x_0)} = \frac{k_2}{b} \int_{x_0}^x \frac{S(x) - \bar{S}(x)}{2} dx = \frac{1}{2b} \int_{x_0}^x [m(x) - 1] dx \cong \frac{A_p(x)}{A_p(x_0)} - 1. \quad (10)$$

S_0 равно приблизительно среднеарифметическому из $S(x)$ и $\bar{S}(x)$. Приведенная теория измерений применима как для изучения магнитного, так и

электрического полей. Желательно, чтобы формулы для интерпретации наблюдений были приспособлены к использованию величин, непосредственно измеряемых аппаратурой.

В течение ряда лет мы провели в значительном объеме пробные работы в различных геологических условиях: в Средней Азии (1946—1948 гг.), в Криворожье (1949—1951 гг.), на Урале (1952—1955 гг.). Весьма интересные результаты были получены, например, в Криворожском железорудном бассейне. Там на глубинах от 10 до 50—60 м под современными рыхлыми отложениями залегает вертикальный контакт зеленокаменных пород и гранитов, положение которого необходимо было проследить в плане на значительном протяжении (до 2 км). При амплитудно-фазовых измерениях внутри большой петли ($300 \times 600 \text{ м}^2$) градиентным способом (на частоте 800 гц) с использованием горизонтальных приемных рамок удалось установить, что контакт весьма отчетливо отбивается на всем протяжении большими возмущениями фазовой структуры электромагнитного поля при практически незаметных аномалиях отношений амплитуд (рис. 1 а, б). Последующим бурением в одной из указанных нами точек был вскрыт контакт зеленокаменных пород и гранитов на глубине 55 м под слоем рыхлых отложений (глин и песков). В ряде случаев в других местах той же аппаратурой были получены четкие аномалии отношений амплитуд при слабых фазовых аномалиях (рис. 2 а, б); кривые на рисунках построены вдоль каждого профиля в условных величинах.

Результаты работ указывают на ценность применения амплитудно-фазовых исследований для классификации аномалий путем определения нового характерного параметра аномалий, например в виде отношения величины фазовой аномалии к амплитудной (в измеряемых величинах). Они должны проводиться в зависимости от обстановки различными способами для комплексного изучения магнитной или электрической составляющей с датчиками в виде приемных рамок или электродов, расположенных в разных или в «одной» точках профиля. Значительный интерес при изучении глубинных рудных тел представляют такие исследования по вертикальным «профилям» в скважинах и при разных частотах тока.

Выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР А. Н. Тихонову и проф. А. И. Заборовскому за постоянный интерес к работе и за ценные советы, а также Л. П. Чулкину, В. С. Исаеву и всем товарищам по работе за активное участие в проведении исследований в разные годы.

Поступило
11 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Заборовский, Электроразведка, М., 1943. ² А. Г. Тархов, Геофизическая разведка методом индукции, М., 1954. ³ J. McGarva, Bruckshaw, The Mining Magazine, May, 265 (1939). ⁴ H. Hedstrom, Am. Inst. Min. and Met. Eng. Techn. Publ., № 327 (1937). ⁵ В. Р. Бурсиан, Теория электромагнитных полей, применяемых в электроразведке, ч. 2, Л., 1936. ⁶ И. С. Гельфанд, Сб. статей по геофиз. методам разведки, Свердловский горный инст. им. Вахрушева, М., 1955, стр. 18—25.

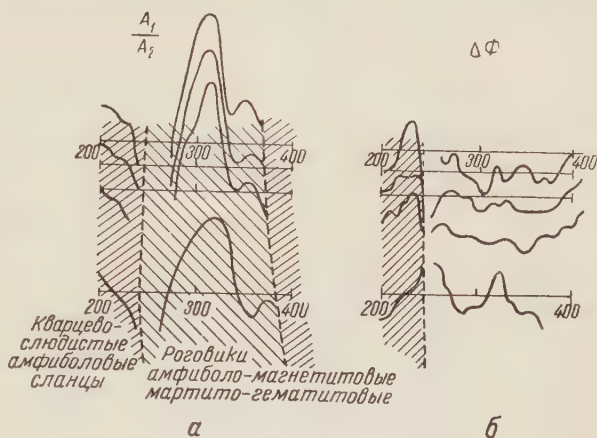


Рис. 2

А. Г. КАЛАШНИКОВ

ОБ ИЗМЕРЕНИИ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРНЫХ ПОРОД
(МЕТОД УНИВЕРСАЛЬНОГО КРУТИЛЬНОГО МАГНЕТОМЕТРА)

(Представлено академиком Ю. Ю. Шмидтом 12 III 1956)

Одной из существенных задач, которые выдвигаются в настоящее время в области геофизики твердой оболочки Земли, является всестороннее изучение магнитных свойств горных пород. Знание магнитной восприимчивости κ , естественной остаточной намагниченности I_n , а также коэрцитивной силы H_c , характеризующей устойчивость естественной намагниченности горных пород, очень важны как для изучения палеомагнетизма, так и для разведки полезных ископаемых. Несмотря на обилие методов, применяемых для определения этих свойств, обычно каждый из этих методов измеряет одну какую-нибудь из указанных величин. Между тем очень важно в отношении каждой горной породы получить всестороннее представление об ее магнитных характеристиках, измеренных в полях порядка земного поля (0,5—5 эрст.). Описываемый ниже метод позволяет на одном и том же образце измерить κ , I_n и H_c .

Принцип метода заключается в следующем. Образец, обычно кубической формы, укрепляется на крутильном подвесе с плечом r и с постоянной кручения C . Образец помещается в середине двух пар катушек (см. рис. 1), из которых одни (I , I) являются катушками Гельмгольца, а другие (II , II) соединены навстречу и образуют между ними почти линейно изменяющееся поле. Ток в каждую пару этих катушек может пускаться независимо друг от друга. Расчет и измерение при помощи полемера поля между катушками (II , II) показывает, что напряженность поля в центре между ними имеет (с точностью до 2—3%) постоянный градиент (см. рис. 2). Таким образом, при пропускании тока во вторую пару катушек в середине между ними образуется нулевая плоскость OO , по ту и другую сторону которой имеется поле с линейно увеличивающейся по оси x , но противоположно направленной напряженностью (рис. 2, MN). Образец в виде куба с ребром длиной a практически всегда помещается так, что нулевая плоскость градиентного поля несколько не совпадает со средней плоскостью куба; при этом одна часть куба находится в положительном, а другая в отрицательном магнитном поле. Если бы эти части были равны, то положительный индуктивный магнитный момент в образце компенсировался бы отрицательным и, несмотря на наличие градиента поля, на образец в целом не действовала бы механическая сила, возникающая здесь вследствие наличия нескомпенсированного индуктивного момента. Практически середина куба смещается по отношению к нулевой плоскости поля в ту или другую сторону на относительно небольшую величину x , вследствие чего образуется разностный индуктивный момент, равный

$$\Delta M_{ix} = a^3 \kappa \frac{dH}{dx} x. \quad (1)$$

Если образец имеет естественную остаточную намагниченность I_n , то магнитный момент остаточного намагничивания будет

$$M_n = a^3 \bar{I}_n = a^3 (\bar{I}_{nx} + \bar{I}_{ny} + \bar{I}_{nz}). \quad (2)$$

Тогда общий магнитный момент образца по оси x будет

$$M_x = \Delta M_{ix} + M_{nx} = a^3 \left(x \frac{dH}{dx} + I_{nx} \right). \quad (3)$$

В крутильном подвесе момент механической силы, действующий на образец, уравновешивается моментом кручения нити при закручивании

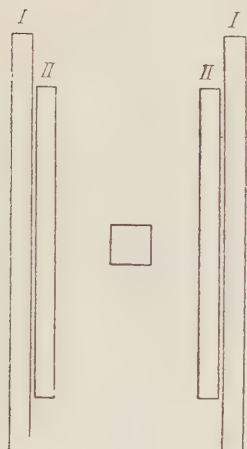


Рис. 1.

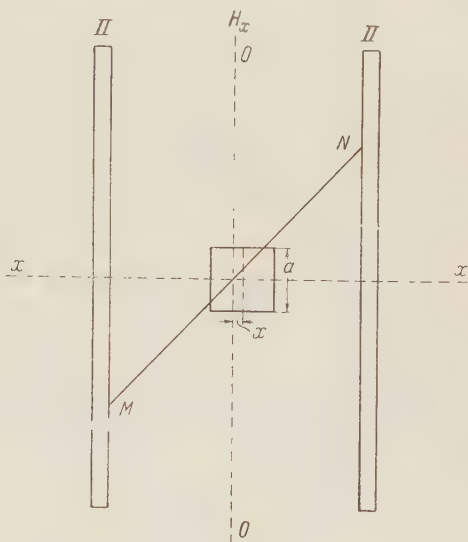


Рис. 2

ее на угол θ , т. е. $Fr = C\theta$. Сила же F_x по оси x равна, как известно, составляющей магнитного момента, умноженной на градиент поля $F_x = M_x \frac{dH}{dx}$. Отсюда, принимая во внимание (3), получаем:

$$a^3 r \left[x \left(\frac{dH}{dx} \right)^2 + I_{nx} \frac{dH}{dx} \right] = C\theta. \quad (4)$$

Из формулы (4) следует, что направление силы индуктивного момента определяется знаком x и не зависит от знака dH/dx ; направление силы для остаточного момента, наоборот, определяется знаком dH/dx . Поэтому для определения I_{nx} достаточно сделать два измерения — при $\pm dH/dx$:

$$a^3 r \left[x \left(\frac{dH}{dx} \right)^2 + I_{nx} \frac{dH}{dx} \right] = C\theta_1; \quad (5)$$

$$a^3 r \left[x \left(\frac{dH}{dx} \right)^2 - I_{nx} \frac{dH}{dx} \right] = C\theta_2. \quad (6)$$

Вычитая (6) из (5), получим:

$$I_{nx} = \frac{C(\theta_1 - \theta_2)}{2a^3 r \frac{dH}{dx}}. \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что если $a = 2$ см, $r = 10$ см, $\frac{dH}{dx} = 5 \frac{\text{эрс т.}}{\text{см}}$, $C = 1 \frac{\text{см}^2 \cdot \text{г}}{\text{сек}^2 \cdot \text{рад}}$, то поворот крутильной головки, закручивающий нить на $0,1^\circ$, будет уравновешивать величину остаточного момента, равную $3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{гаусс}}{\text{см}^3}$.

Поворачивая кубик по трем взаимно перпендикулярным осям, мы можем получить три составляющих остаточного магнитного момента и из (2) определить полный вектор I_n по величине и направлению.

Для определения восприимчивости пород мы применяем вторую пару катушек — соединенных по схеме Гельмгольца, которые дают в объеме

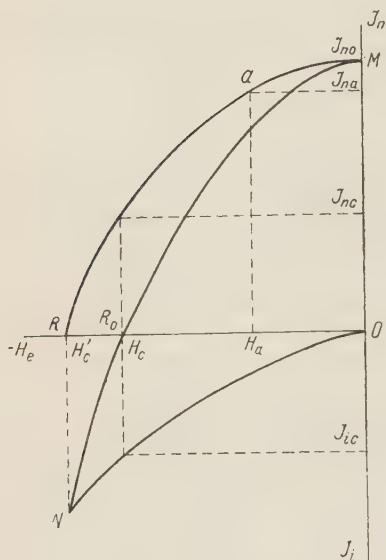


Рис. 3

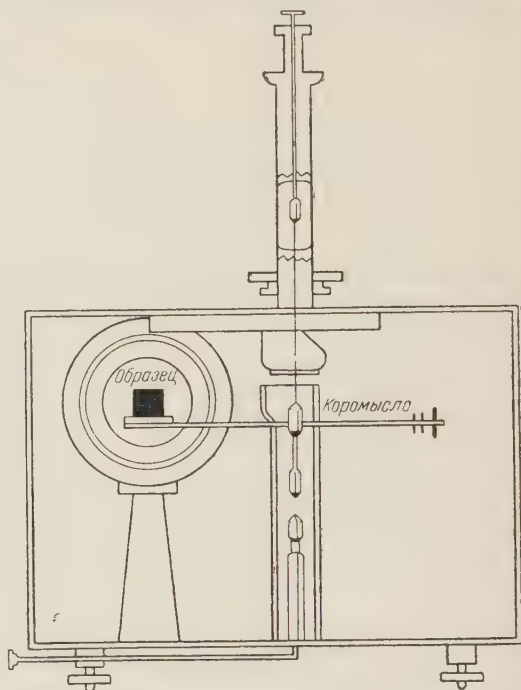


Рис. 4. Схема универсального крутильного магнетометра

образца однородное поле с направлением x и напряженностью H_e . Тогда, наряду с моментами, определяемыми выражением (3), будет существовать магнитный момент $M_{ie} = a^3 \chi H_e$, и суммарный магнитный момент образца будет:

$$M_s = \Delta M_{ix} + M_{nx} + M_{ie}.$$

Момент силы, действующий на образец в поле с градиентом $\frac{dH}{dx}$, выразится так:

$$F_x r = M_s \frac{dH}{dx} r = a^3 r \left[\chi H_e \frac{dH}{dx} + \chi \left(\frac{dH}{dx} \right)^2 + I_{nx} \frac{dH}{dx} \right] = C \theta_3. \quad (8)$$

Вычитая (5) из (8), получаем:

$$\chi = \frac{C (\theta_3 - \theta_1)}{a^3 r H_e \frac{dH}{dx}}. \quad (9)$$

Определив направление I_n в кубике породы, мы можем или вырезать из породы кубик так, чтобы ребра кубика были параллельны I_{rn} , или поместить кубик на крутильном подвесе так, чтобы направление I_{rn} совпадало с осью x . Образует между двумя парами катушек поле с напряженностью H_e , направленное против I_{rn} и с небольшим градиентом dH/dx . Пренебрегая малой величиной $\chi (dH/dx)^2 x$, получаем следующее уравнение моментов:

$$a^3 r \left[-\chi H'_e \frac{dH}{dx} + I_{rn} \frac{dH}{dx} \right] = C \theta_4. \quad (10)$$

Далее, изменяя ток в катушках, подбираем величину H_e такой, чтобы θ_4 равнялось нулю. При этих условиях общий магнитный момент тела будет равен нулю и, следовательно, H_e будет равно H_c , т. е. коэрцитивной силе, которая таким образом и может быть определена.

В связи с определением коэрцитивной силы естественной намагниченности пород уместно сделать следующие замечания. Внешнее поле с напряженностью, равной коэрцитивной силе, сводит к нулю общую намагниченность образца, но не разрушает, как правило, сколько-нибудь сильно остаточную намагниченность. Для целей палеомагнетизма важно знать устойчивость остаточной намагниченности и, следовательно, ее напряженности поля, при которых она полностью разрушается и после снятия поля не восстанавливается. Если тело обладает остаточной намагниченностью I_{n0} и помещается в поле противоположного направления, то при увеличении абсолютной величины внешнего поля мы можем наблюдать следующие фазы изменения общей намагниченности тела (см. рис. 3). Сначала построим кривую, характеризующую обратимые изменения $I_n(MR)$; каждая точка этой кривой, например a , соответствует величине I_{na} , остающейся в теле после снятия поля H_a . При величине напряженности поля H_e равной H_c , общая намагниченность тела становится равной нулю (см. кривую MR_0), но это состояние мы можем толковать как равенство измененной под действием H_c величины остаточной намагниченности I_{nc} и обратной по направлению величины индуктивного намагничивания I_{ic} , которая изображается точками кривой ON на рис. 3. При снятии поля H_c остаточное намагничение восстанавливается до величины I_{nc} . Относительное изменение остаточного намагничения $\frac{I_{n0} - I_{nc}}{I_{n0}}$ обозначим δI_n ; тогда отношение $\frac{H_c}{\delta I_n}$ можно назвать

характеристикой устойчивости (I) остаточного намагничения. При дальнейшем увеличении H_e намагниченность изменяет знак (идет по кривой MR_0N). В точке H'_c после снятия поля остаточная намагниченность равна нулю. В этом случае другой характеристикой устойчивости остаточного намагничения (II) будет сама величина H'_c , поскольку относительное изменение $\delta I_n = 1^*$.

Универсальный крутильный магнитометр, построенный в Институте физики Земли АН СССР на указанных выше основах (см. схему рис. 4), дает возможность решать также и вопросы об устойчивости остаточного намагничения пород в соответствии с высказанными выше соображениями о характеристиках устойчивости остаточного намагничения.

Институт физики Земли
Академии наук СССР

Поступило
12 III 1956

* Легко видеть, что при линейной зависимости I_n от H_e $H'_c = \frac{H_c}{\delta I_n}$.

Г. Ф. СИТНИК

**ПЕРВИЧНЫЙ ЭТАЛОН ДЛЯ АБСОЛЮТНЫХ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 4 II 1956)

Применение эталонного источника сравнения для абсолютных измерений имеет важное преимущество, так как позволяет полностью исключить все селективные свойства измерительной установки. При проведении спектрофотометрических измерений по этому методу энергия в спектре исследуемого источника получается в тех же единицах, в каких выражено распределение энергии в спектре стандартного источника. Поэтому абсолютные измерения возможно осуществить только при наличии стандартного источника, распределение яркости в спектре которого известно в абсолютных энергетических единицах (эрг/см²сек). Между тем метрологические учреждения обычно дают вторичные эталоны с распределением яркости, известным только в относительных единицах и в ограниченной области спектра. Поэтому при осуществлении спектрофотометрических наблюдений Солнца ⁽¹⁾ перед нами возникла задача воспроизведения первичного эталона — черного тела при высокой температуре. При осуществлении модели черного тела при высоких температурах особое внимание обращалось на создание условий, хорошо воспроизводящих равновесное излучение ⁽²⁻⁴⁾. Только такая модель черного тела могла обеспечить эталонирование яркости спектра Солнца и других источников излучения в абсолютных единицах. В настоящей статье приводится краткое описание эксперимента по созданию модели черного тела при высоких температурах.

1. Основным современным методом измерения высоких температур в термодинамической шкале является метод, основанный на применении законов излучения абсолютно черного тела. В соответствии с положением о международной температурной шкале для измерения высокой температуры T_1 необходимо иметь только одну основную исходную точку температуры, за которую принята температура затвердевания золота ($T_0 = 1336^\circ\text{K}$), определенная по газовому термометру. Тогда для определения неизвестной температуры T_1 черного тела необходимо измерить яркости черного тела при этой температуре и при температуре T_0 для одной и той же длины волны. Определение температуры T_1 производилось для ряда длин волн.

2. Для осуществления пирометрических и абсолютных спектрофотометрических измерений необходима специальная установка, состоящая из спектрального аппарата, приемных устройств и источников излучения. Создание измерительной установки и разработка методики абсолютных измерений осуществлялась при учете специфики абсолютных измерений.

Для измерения яркости монохроматического излучения исследуемых источников мы применяли объективные фотоэлектрические методы. К абсолютным измерениям нам удалось приспособить сернисто-серебряный фотозлемент с запирающим слоем (ФЭСС) и фотоумножитель с сурьмяно-цезиевым катодом (ФЭУ). Разработанные и исследованные схемы измерения с этими приемниками радиации вполне соответствовали специфике абсолютных измерений ⁽⁵⁾. Они позволяли непосредственно сравнивать лучистые потоки, различающиеся между собой в 500 раз (схема с ФЭСС) и 1000 раз

(схема с ФЭУ). В этих пределах изменения потоков излучения отклонения от закона прямой пропорциональности между потоком и силой фототока составляли в среднем 0,5—0,7%.

Особое внимание уделялось разработке метода контроля за изменением чувствительности приемников радиации и осуществлением стационарности работы всей установки в целом. Мы осуществляли контроль непосредственно за интегральной чувствительностью ФЭСС и ФЭУ при помощи мало-вольтовой лампочки. Лучеиспускание лампочки контролировалось потенциометрическим методом. Этот метод обеспечивал поддержание стабильного потока излучения лампы с точностью 0,1—0,2%. Он применялся нами для контроля электрических источников излучения при абсолютных измерениях⁽⁶⁾. Наблюдения лучистого потока от контрольной лампы наряду с измерениями потока от исследуемого объекта позволяли привести все разновременные измерения к одинаковой чувствительности измерительной схемы с ФЭСС и ФЭУ. Благодаря этому отдельное измерение лучистого потока производилось с точностью 0,5—0,9%, несмотря на изменение чувствительности приемников радиации во время длительных рядов абсолютных измерений.

Существенную часть установки представляет спектральный аппарат. Кварцевый составной монохроматор, который мы применяли в исследовании, не снижал точности отдельного измерения потока излучения, достигаемой при помощи фотоэлектрических приемников радиации. Этого удалось добиться при помощи специального контроля за осуществлением восстанавливаемости и стационарности условий наблюдения и работы всей установки в целом.

Абсолютные измерения ставились так, чтобы по измерению потоков монохроматического излучения можно было судить непосредственно о яркостях сравниваемых протяженных источников излучения.

3. Модель черного тела осуществлена нами на базе высокотемпературной печи типа Кинга⁽⁶⁾, у которой мы существенно видоизменили нагревательный элемент.

Вопрос о влиянии неоднородности температуры вдоль трубки на степень приближения к равновесным условиям мы рассмотрели теоретически. Было показано, что при значениях температурных градиентов вдоль длины трубки порядка 2—3 град/см трубчатая модель черного тела совпадает с идеальным черным телом с точностью, значительно превышающей точность современных абсолютных измерений⁽⁴⁾. Этот и другие теоретические выводы были подтверждены экспериментально при подборе формы графитовой трубки и при ее использовании. Форма нагревательной графитовой трубки подбиралась так, чтобы обеспечить однородность температуры с указанной выше точностью на среднем участке трубки длиной в 70 мм при общей длине нагреваемой части в 170 мм. Пригодность трубки для выбранной мощности переменного тока определялась при установившемся режиме. Использовались два признака: 1) минимальное различие температур в трех точках, определяемое при помощи двух дифференциальных вольфрам-танталовых термопар, специально изготовленных и исследованных нами для этой цели; 2) исчезновение керамики, спаев и проволочек термопар на фоне разогретой глухой перегородки полоски черного тела, что также указывало на существование равновесных условий. Нагревательные трубки были подобраны для различных мощностей тока. В середине участка с относительно однородной температурой (70 мм) располагалась полость черного тела длиной в 40 мм с отверстием диаметром в 4 мм и с необходимым набором диафрагм.

4. Наличие тепловой инерции печи осложняло задачу контроля ее теплового и электрического режима. Система контроля должна была обеспечить: а) поддержание устойчивого теплового излучения модели черного тела в течение данной серии абсолютных измерений; б) воспроизводимость теплового режима печи при небольших нарушениях последнего; в) уверен-

ное фиксирование факта установления стационарного теплового режима, так как только при таком режиме возможно осуществить точные измерения потока излучения. Мы разрешили указанные выше задачи, дополнив контроль электрического режима печи по стрелочным приборам комбинированным контролем теплового режима при помощи вольфрам-танталовой термопары ⁽⁸⁾ и фотоэлемента, используемого при измерениях. Ошибки такого контроля не превышали ошибок одного измерения посредством данного приемника радиации. Попутно была исследована и прокалибрована вольфрам-танталовая термопара до температур 2200° К.

5. Исходная точка температуры — температура плавления золота — осуществлялась по методу плавления проволоки. В нашем распоряжении имелась золотая проволока толщиной 0,1 мм. Примесь в ней не превышала

Т а б л и ц а 1

Дата осуществления модели черного тела	Температура T_1 (°К)	Средняя квадратичная ошибка в определении температуры (в °С)
30—31 мая 1953	2014	$\pm 3,9$
8 июня 1953	2118	$\pm 4,6$
9—11 мая 1954	2082	$\pm 6,5$
20—27 дек. 1954	2118	$\pm 4,2$
20—27 дек. 1954	2526	$\pm 3,2$

0,01%. Для осуществления температуры плавления золота внутрь полости черного тела наряду с контрольной вольфрам-танталовой термопарой вводилась вторая такая же термопара, концы которой соединялись при помощи золотой проволоки (плавящаяся термопара). Момент плавления проволоочки отмечался резким падением до нуля показания миллиамперметра, подключенного к плавящейся термопаре. Пользуясь показанием контрольной термопары, отмеченным в этот момент, можно поддерживать печь при тепловом режиме, соответствующем температуре плавления золота, и

производить фотоэлектрические измерения потока излучения модели черного тела. Приближение к режиму плавления золота производилось постепенно. Плавление считалось удовлетворительным, если температура росла со скоростью приблизительно 1° в минуту. Различия в яркостях черного тела при температуре плавления золота для различных зажиганий печи составляло в среднем около 0,7%. Это означает, что применяемая методика обеспечивала уверенное воспроизведение точки плавления золота.

6. В результате всех принятых мер удалось осуществить модель черного тела при различных высоких температурах ⁽⁹⁾, которая с достаточной точностью воспроизводила равновесное излучение. Значения температур T_1 с их ошибками для некоторых осуществлений модели черного тела приведены в табл. 1.

7. Построенная нами модель черного тела позволила произвести эталонирование распределения яркости в спектре вторичного источника (ленточная лампа) в абсолютных единицах для интервала длин волн 3200—13000 Å. Ошибки такого эталонирования вторичного источника в абсолютных единицах не превышают ошибок, допускаемых метрологическими учреждениями при калибровке распределения энергии в спектре лампы в относительных единицах.

Кучинская астрофизическая обсерватория
Астрономического института им. П. К. Штернберга

Поступило
2 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

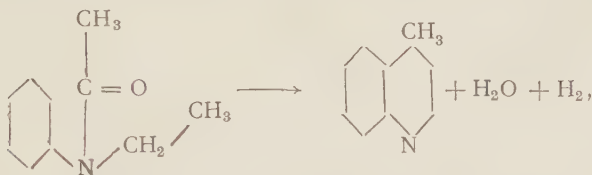
- ¹ Г. Ф. Ситник, ДАН, **110**, № 2 (1956); Астр. циркуляр, № 167 (1956) ² Г. Риббо, Оптическая пирометрия, пер. с франц., 1934. ³ А. Н. Гордов, Тр. ВНИИМ, **9** (69), 5 (1950). ⁴ Г. Ф. Ситник, Докторская диссертация, МГУ. 1955. ⁵ Г. Ф. Ситник, Астр. циркуляр, № 166 (1956). ⁶ Г. Ф. Ситник, Тр. ГАИШ, **22**, 3 (1953). ⁷ A. S. King, JOSA, **12**, 503 (1926). ⁸ Г. Ф. Ситник Сообщ. ГАИШ, **93**, 3 (1953). ⁹ Г. Ф. Ситник, Вестн. МГУ, сер. физ.-мат. наук, № 1, 63 (1956).

Б. И. АРДАШЕВ

ЛЕПИДИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ЭТИЛАЦЕТАНИЛИДОВ

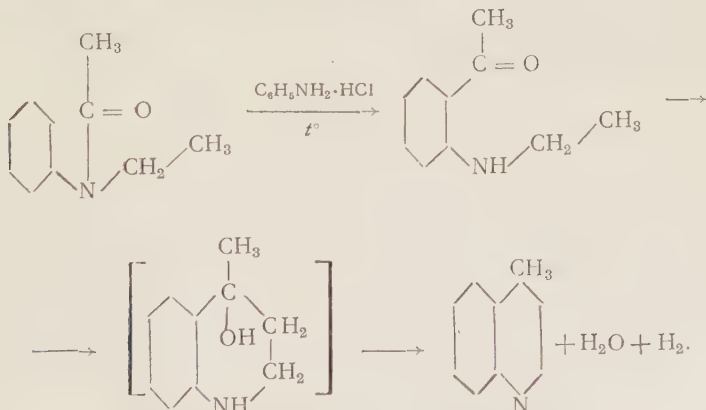
(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

В 1889 г. Пикте и Бунцль ⁽¹⁾ провели конденсацию этилацетанилида с хлористым цинком, рассчитывая получить лепидин, согласно схеме:



но получили хинальдин. В 1952 г. нами было показано, что по этой реакции можно получить только α - и β -замещенные хинолины ⁽²⁾.

В настоящее время мы установили, что в присутствии хлористоводородных солей ароматических аминов (анилина и его гомологов, дифениламина и др.) в рассматриваемой реакции образуется лепидин. Гомологи анилина образуют гомологи лепидина; так, из паратолуидина возникает 4,6-диметилхинолин. Есть основания заключить, что ароматический амин связывает мигрирующий этильный радикал, который замещает подвижный водород амино-группы и, таким образом, вместо *o*-этилацетанилида, промежуточного продукта при образовании хинальдина, возникает *o*-этиламиноацетофенон, циклизующийся в лепидин



В этой реакции весьма своеобразно проявляется каталитическое влияние ароматических аминов на характер процесса циклизации этилацетанилидов, наблюдаемое в других реакциях синтеза хинолинов ⁽³⁾. Хотя и в этой реакции выходы лепидиновых оснований в 2—3 раза выше*, чем хинальдиновых по реакции Пикте ⁽¹⁾, все же они составляют, даже в улучшенном

* Здесь необходимо учитывать промежуточное образование дианила, согласно ⁽³⁾.

варианте, около 20% сырого основания. Можно допустить, что в природных процессах, например при образовании алкалоидов в растениях, где реакции синтеза проходят в мягких условиях, жирные амины действуют аналогично. Нам кажется, что и в других случаях перегруппировок радикалов ароматические амины могут быть использованы подобным образом, например с целью установления механизма радикальных перегруппировок.

В дальнейшем мы намереваемся применить установленную нами «лепидиновую» перегруппировку для синтезов различных лепидиновых оснований, а также исследовать влияние аминов в других реакциях перегруппировки радикалов.

Экспериментальная часть

Получение лепидина. Опыт 1. Смесь 16,3 г этилацетанилида, 16,3 г безводного свежесплавленного хлористого цинка и 13 г солянокислого анилина нагревалась на масляной бане при 300—310°* в течение 4 час. Плав растворялся при кипячении в соляной кислоте (1 : 3) (иногда сразу обрабатывался щелочью), подщелачивался 40%-м раствором едкого натра, и основания отгонялись с водяным паром. Хинолиновые основания очищались с помощью желтой кровяной соли^(4, 5). После перегонки было получено 1,4 г фракции с т. кип. 235—265° (10%). Если этилацетанилид добавлять небольшими порциями через 2—3 мин. примерно в течение 1,5—2 час., давая температуре подняться до 290°, то выход лепидина повышается до 17—20%**. Т. пл. пикрата, полученного из спирта, 205°, после перекристаллизации из спирта 211—212°. Проба смешения с пикратом заведомого лепидина не дает депрессии. Хлороплатинат имеет т. пл. 235°, хлороаурат — т. пл. 186° с разложением. При окислении основания образуется цинхониновая кислота.

Окисление основания ^(6, 7). 5 г лепидина и 7,5 г 40%-го формальдегида запаивались в ампуле и нагревались на водяной бане в течение 48 час. Было получено 9,9 г метилольного производного лепидина. Последнее растворялось в 112 мл концентрированной азотной кислоты и нагревалось в течение 20 час. Дальнейший процесс проводился по прописи⁽⁷⁾.

Сырая цинхониновая кислота имела т. пл. 241°, после перекристаллизации выделено 0,12 г цинхониновой кислоты с т. пл. 252—253° (20%).

0,1 г вещ. 5,65 мл 0,1 *n* NaOH C₁₀H₇NO₂. Вычислено 5,8 мл 0,1 *n* NaOH.

Анализ пикрата основания:

Найдено % : N 15,23
C₁₀H₉NC₆H₂(NO₂)₃OH. Вычислено % : N 15,05

Получение 4,6-диметилхинолина. Опыт 2. Взято 17,7 г этилацетпаратолуидина, 16,3 г хлористого цинка и 13 г солянокислого анилина. Опыт проводился аналогично первому.

Выход фракции 235—270°— 2,2 г (14%). При добавлении этилацетолуидина по каплям в течение 2 час. выход 4,6-диметилхинолина увеличивается до 20—22%. Пикрат имеет т. пл. 223°, после перекристаллизации из спирта 237°. Проба смешения с пикратом заведомо известного 4,6-диметилхинолина не дает депрессии.

Анализ на азот: 0,1 г вещ. 13 мл N₂ (21°, 754 мм)

Найдено % : N 14,61
C₁₁H₁₁NC₆H₂(NO₂)₃OH. Вычислено % : N 14,51

Получение лепидина из ортоэтиламиноацетофенона. Опыт 3. Смесь из 16,3 г *o*-этиламиноацетофенона и 16,3 г хло-

* При температуре ниже 290° циклизация не проходит.

** Добавление 5 г безводного хлорного железа несколько увеличивает выход.

ристого цинка нагревалась на масляной бане при 300—310° в течение 4 час. Выделение основания производилось аналогично первому опыту. Было получено около 0,5 г фракции с т. кип. 235—265° (4%). Т. пл. пикрата 207°, после перекристаллизации из спирта 211°. Проба смешения с пикратом заведомого легида не дает депрессии.

В выполнении экспериментальной части принимали участие М. А. Мостославский и А. А. Тофановская.

Ростовский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
25 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Pictet, R. Bunzl, Ber., 22, 1847 (1889) ² Б. И. Ардашев, Б. А. Тертов, ЖОХ, 22, 2202 (1952). ³ Б. И. Ардашев, Усп. хим., 23, 1, 54 (1954). ⁴ Н. С. Козлов, ЖОХ, 7, 1864 (1937). ⁵ Н. С. Козлов, Л. Олифсен, ЖОХ, 7, 2303 (1937). ⁶ A. Ellinger, C. Flamand, Ber., 39, 4389 (1906) ⁷ E. Besthorn, J. Ibele, Ber., 39, 2329 (1906).

Э. Ю. ГУДРИНИЕЦЕ, Э. Я. ДРЕЙМАНИС и Г. Я. ВАНАГ

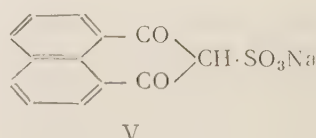
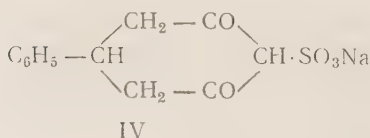
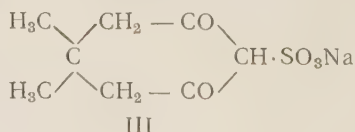
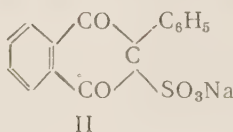
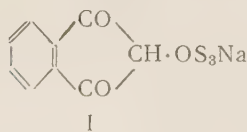
СУЛЬФИРОВАНИЕ β -ДИКЕТОНОВ ДИОКСАНСУЛЬФОТРИОКСИДОМ

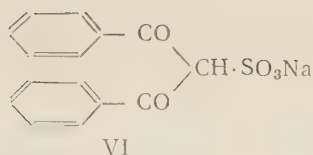
(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

Диоксан-сульфотриоксид ($D-SO_3$) с успехом можно использовать для сульфирования многих органических соединений, трудно сульфирующихся обычным образом, например, многих гетероциклических соединений, альдегидов, кетонов, диенов и др. ⁽¹⁾. О сульфировании β -дикетонов в литературе данных нет. В. Н. Уфимцев ⁽²⁾ описывает индандион-1,3-сульфовую-2 кислоту (1,3-дикетогидринден-2-сульфокислоту), калиевую соль которой он получил из 2-метил-1,4-нафтохинон-3-сульфокислоты. Так как в нашей лаборатории изучаются β -дикетоны, в частности, их нитрование и свойства полученных нитропродуктов ^(3, 4), то нас заинтересовали и соответствующие сульфосоединения.

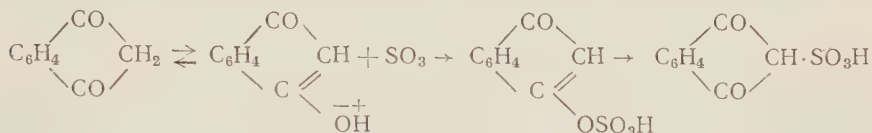
При сульфировании индандиона-1,3-диоксансульфотриоксидом мы получили индандион-1,3-сульфовую-2 кислоту, которую изолировали в виде натриевой соли (I). Сульфирование проводилось в растворе 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре. Реакция происходит в растворе четыреххлористого углерода, но труднее, вероятно, вследствие того, что индандион-1,3 в нем растворяется хуже. Полученную сульфокислоту растворяют в воде и высаливают хлористым натрием. При высаливании хлористым калием выпадает калиевая соль индандион-1,3-сульфовой-2 кислоты. В воде она растворяется с желтым окрашиванием, в противоположность калиевой соли, полученной В. Н. Уфимцевым. При подкислении желтая окраска исчезает. Не исключена возможность, что имеется производное енольной формы, что подлежит дальнейшему выяснению.

Проведено сульфирование и некоторых других, имевшихся в нашем распоряжении β -дикетонов, а именно, 2-фенилиндандиона-1,3, димедона, 5-фенилциклогександиона-1,3, перинафтиндандиона-1,3 и дибензоилметана. Оказалось, что все эти соединения легко сульфируются $D-SO_3$ при обыкновенной температуре в растворе 1,2-дихлорэтана и только перинафтиндандион легче сульфируется в растворе четыреххлористого углерода при нагревании в течение 10 мин. Высаливанием растворов полученных сульфокислот выделены соответствующие натриевые соли (II—VI). Выходы достигают 70—80%. Таким образом, здесь имеется новый удобный способ введения сульфогруппы в активную метиленовую группу β -дикетонов.





Механизм реакции, повидимому, такой же, как при сульфировании альдегидов и кетонов. В литературе высказано мнение ⁽⁵⁾, что сульфирование идет через енольные формы альдегидов и кетонов. Так как β-дикетоны часто реагируют в своей енольной форме, возможен такой механизм реакции:



Соли полученных сульфокислот стабильны, хорошо растворяются в воде. Сами сульфокислоты в вполне чистом виде еще не выделены.

Экспериментальная часть

Индандион-1,3-сульфоновая-2 кислота

Натриевая соль. К суспензии 6 г D—SO₃ (0,025 моля) в 50 мл 1,2-дихлорэтана при энергичном перемешивании прибавляют 7,3 г (0,05 моля) индандиона-1,3, не допуская поднятия температуры выше 25°. Образуется гомогенный красный раствор, и через 2—3 мин. вся масса густеет. Оставляют при комнатной температуре 1,5 часа, время от времени перемешивая. Потом разбавляют 50 мл воды, хорошо взбалтывают и в делительной воронке отделяют водный раствор сульфокислоты от 1,2-дихлорэтана. Последний еще промывают 1—2 раза 30—40 мл воды. Соединенные водные растворы насыщают хлористым натрием. Выпадет натриевая соль индандион-1,3-сульфоновой-2 кислоты (I) в виде желтоватых кристаллов. После кристаллизации из разбавленного этанола (15 мл этанола + 30 мл воды) получено 9,8 г (69%) чистого продукта. Соль кристаллизуется с двумя молекулами воды, которая уходит при 100°, причем кристаллы распадаются в желтоватый порошок. Соль хорошо растворяется в воде, давая желтые растворы; в органических растворителях не растворяется.

Найдено %: Na 8,01; S 11,40; H₂O 13,15
C₉H₅O₅SNa · 2H₂O. Вычислено %: Na 8,09; S 11,28; H₂O 12,67

Калиевая соль. Получается насыщением водного раствора сульфокислоты хлористым калием. Бесцветные призмы, не содержат кристаллизационной воды. В воде растворяется хуже натриевой соли: 3,5 г соли можно перекристаллизовать из 115 мл воды. Водные растворы желтого цвета, при подкислении окраска исчезает.

Найдено %: K 14,70; S 11,65; 12,35
C₉H₅O₅SK. Вычислено %: K 14,79; S 12,12

Аммониевая соль. Получена аналогично натриевой и калиевой соли высаливанием хлористым аммонием. В воде легко растворяется с желтой окраской.

Найдено %: N 5,54
C₉H₅O₅SNH₄. Вычислено %: N 5,74

Диэтиламинная соль. Получена аналогично предыдущим. Хорошо растворима в воде.

Найдено %: N 4,86
 $C_{13}H_{15}O_5N$. Вычислено %: N 4,71

Натриевая соль 2-фенилиндандион-1,3-сульфоновой-2 кислоты (II). Получена сульфированием 2-фенилиндандиона-1,3 аналогично индандиону и осаждением натриевой соли хлористым натрием. Бесцветные кристаллы, легко растворяются в воде. Кристаллизуют из разбавленного спирта (25 мл этанола + 10 мл воды). Содержит 3 молекулы воды. При 100° уходят 2 молекулы, третья — только при 120°.

Найдено %: Na 5,87; S 8,47; H_2O 9,44 (100°); 14,21 (120°)
 $C_{15}H_9O_5SNa \cdot 3H_2O$. Вычислено %: Na 6,08; S 8,46; H_2O 9,54 (100°); 14,29 (120°)

Натриевая соль 5,5-диметилциклогександион-1,3-сульфоновой-2 кислоты (III). Получена сульфированием 5,5-диметилциклогександиона-1,3 (димедона) аналогично предыдущим и выделением натриевой соли высаливанием хлористым натрием. Длинные призматические кристаллы, содержащие 2 молекулы воды. Перекристаллизовывают из 50% спирта.

Найдено %: Na 8,18; S 11,52; H_2O 13,23
 $C_8H_{10}O_5SNa \cdot 2H_2O$. Вычислено %: Na 8,27; S 11,52; H_2O 12,91

Натриевая соль 5-фенилциклогександион-1,3-сульфоновой-2 кислоты (IV). Получена аналогично предыдущим. В воде растворяется труднее, чем натриевая соль димедонсульфоновой кислоты; 17,5 г натриевой соли можно перекристаллизовать из 200 мл воды.

Найдено %: Na 7,90; S 11,23
 $C_{12}H_{11}O_5SNa$. Вычислено %: Na 7,92; S 11,01

Натриевая соль перинафтиндандион-1,3-сульфоновой-2 кислоты (V). 1,96 г (0,01 моля) перинафтиндандиона-1,3, 2,5 г (0,01 моля) $D-SO_3$ и 100 мл четыреххлористого углерода кипятят 10 мин. Образовавшуюся перинафтиндандионсульфоновую кислоту отфильтровывают, растворяют в воде и высаливают хлористым натрием. Полученную натриевую соль перекристаллизовывают из 50% спирта. Выход 2,60 г (87%) чистого продукта.

Найдено %: Na 7,91; S 10,60
 $C_{13}H_7O_5SNa$. Вычислено %: Na 7,71; S 10,76

Натриевая соль дибензоилметансульфокислоты (VI). Получена сульфированием дибензоилметана в дихлорэтаноле. При насыщении раствора сульфокислоты хлористым натрием вначале выпадает маслообразный продукт, скоро затвердевающий. Перекристаллизовывают из разбавленного спирта (2 ч. спирта + 1 ч. воды). Хорошо растворяется в воде. Кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: Na 6,65; S 8,79; H_2O 4,69
 $C_{15}H_{11}O_5SNa \cdot H_2O$. Вычислено %: Na 6,69; S 9,31; H_2O 5,24

Выражаем благодарность проф. доктору химических наук А. Ф. Иевиньш за советы и помощь по аналитической части работы.

Латвийский
государственный университет

Поступило
9 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. П. Терентьев, Л. А. Казизана, Реакции и методы исследования органических соединений, 2, 1952, стр 245. ² В. Н. Уфимцев, ЖОХ, 16, 1020 (1946). ³ Г. Ванаг, Нитроиндандион, Изв. АН ЛатвССР, Рига, 1954. ⁴ Э. Гудринице, О. Нейланд, Г. Ванаг, ЖОХ, 24, 1863 (1954). ⁵ W. E. Truce, C. C. Alfieri, J. Chem. Soc., 72, 2470 (1950).

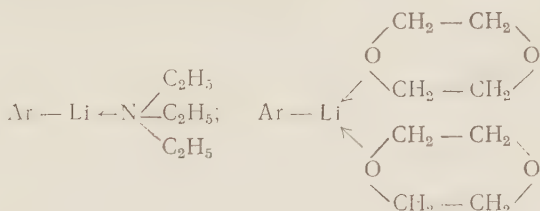
Б. А. ДОЛГОПЛОСК, В. А. КРОПАЧЕВ и Н. И. НИКОЛАЕВ

КОМПЛЕКСЫ ИЗ АЛКИЛЛИТИЯ И ДИАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

В ряду металлоорганических соединений явление комплексообразования давно известно для магнийорганических производных (¹, ²). Некоторые из продуктов присоединения простых эфиров и аминов к соединениям типа RMgX были выделены в кристаллическом состоянии с установлением их состава (³, ⁴). В качестве веществ, образующих комплексы с соединениями типа RMgX указывались: простые эфиры (¹), амины (²), диоксаны (⁵), окись трибензилфосфина (⁶) и др.

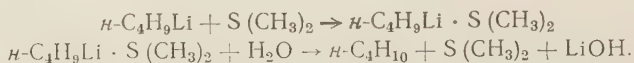
К настоящему времени появился ряд работ, в которых отмечается способность органических соединений щелочных металлов к образованию различных комплексов. Для трифенилметиллития известны аммиакат $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CLi} \cdot \text{NH}_3$ (⁷) и комплекс с двумя молекулами эфира (⁸) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CLi} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Мортон (⁹) описывает образование сложных комплексных соединений для натрий-органических производных. Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков (¹⁰) указывают на образование тройных комплексов фениллития с эфиром и бромистым литием. Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова (¹¹, ¹²) получили кристаллические комплексные соединения литийариллов с эфиром, аминами и диоксаном и приписали им следующее строение:



Однако в дальнейшем авторы (¹⁶) установили, что последний комплекс содержит не две молекулы диоксана, а одну. Как указывают Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков (¹³), строение этих комплексов нельзя пока считать строго установленным, так как не исключена возможность образования тройных комплексов типа $2\text{ArLi} \cdot \text{LiBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Наличие же галогенида лития всегда можно предполагать по условиям синтеза. На способность литийалкилов образовывать неустойчивые комплексные соединения с диоксаном указывается в работе Н. Г. Черновой и Б. М. Михайлова (¹⁶).

Нами получен и охарактеризован комплекс из *n*-литийбутила и диметилсульфида. Все операции по получению литийбутила и комплекса проводились в атмосфере чистого сухого азота. Литийбутил синтезировался из хлористого бутила и металлического лития по описанной методике (¹⁴). К раствору литийбутила в петролейном эфире (т. кип. до 60°) при комнатной температуре прибавлялся по каплям диметилсульфид (в избытке). При этом происходило слабое разогревание реакционной смеси и выпадал аморфного вида осадок, который вскоре становился кристаллическим. Через 12—14 часов осадок отфильтровывался на стеклянном фильтре в токе сухого чистого азота, промывался петролейным эфиром, сушился и переводился в ампулы

для анализа или в сосуд для дальнейших исследований. Исследование структуры комплекса проводилось путем осторожного разложения его водой с количественным определением образующихся продуктов. Качественным определением установлено, что выделенный комплекс не содержит галоида. Реакцию образования и разложения комплекса можно представить уравнениями:



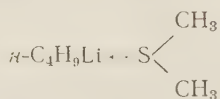
Выделяющийся при разложении газ собирался в пипетке Гемпеля над раствором сулемы для поглощения диметилсульфида. Оставшийся газ переводился в газовую бюретку и сжиганием над окисью меди в кварцевой трубке определялось содержание бутана. Содержание сульфида рассчитывалось после выделения и взвешивания осадка $3\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{S}(\text{CH}_3)_2$.

Было установлено, что при разложении комплекса выделяются бутан и диметилсульфид в количествах близких к эквимолекулярным.

Найдено (по сумме выделенных продуктов) в %: лития 6,2; бутана 45,7; диметилсульфида 48,1.

Вычислено (по формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ в %: лития 5,5; бутана 45,3; диметилсульфида 49,2.

Небольшие отклонения от эквимолекулярных соотношений между компонентами комплекса можно отнести за счет возможных ошибок в аналитических определениях, в особенности, учитывая чрезвычайную чувствительность комплексного соединения к следам кислорода и влаги. Полученные результаты показывают, что выделенное нами кристаллическое соединение содержит 1 моль *n*-бутиллития и 1 моль диметилсульфида и ему следует приписать структуру



При температурах 40—50° в вакууме указанный комплекс постепенно разлагается с выделением диметилсульфида.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

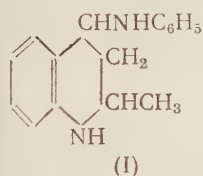
- ¹ E. E. Blaise, C. R., **132**, 839 (1901); Chem. Zbl., **1**, 100 (1901). ² W. Tschelinzeff, Ber., **37**, 4537 (1904); **41**, 646 (1908). ³ Th. Zerevitinoff, Ber., **41**, 2244 (1908). ⁴ J. Meisenheimer, J. Casper, Ber., **61**, 710 (1928). ⁵ W. Schlenk, Wilh. Schlenk, jun., Ber., **62** 920 (1929). ⁶ R. H. Pickard, J. Kenyon, J. Chem. Soc., **89**, 262 (1906); Chem. Zbl., **1**, 1484 (1906). ⁷ C. Kraus R. Rosen, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2739 (1925). ⁸ A. Grosse, Ber., **59**, 2652 (1926). ⁹ A. Morton E. Magat, R. Letsinger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 950 (1947). ¹⁰ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, **77**, 621 (1951). ¹¹ Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН, **70**, 237 (1950). ¹² Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН, **84**, 967 (1952). ¹³ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 126. ¹⁴ К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, **1**, части I—V, 1949, стр. 26. ¹⁵ D. McAllan T. Cullum, R. Dean, F. Fidler, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3627 (1951). ¹⁶ Н. Г. Чернова, Б. М. Михайлов, ЖОХ, **25**, 2280 (1955).

Л. П. ЗАЛУКАЕВ

РЕАКЦИЯ N-МЕТИЛАНИЛИНА С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

После того как нами была установлена структура продукта взаимодействия анилина с ацетальдегидом (так называемого «основания Экштейна» как 2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохиолина (I) ^(1, 2) вместо предложенной в свое время Эйбнером ⁽³⁾ 1,3-дианилинсбутена-2 (II), встала принципиальная возможность получения подобных хиолиновых производных из N-замещенных анилинов и ацетальдегида.



(II)



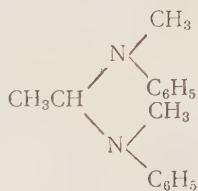
(IIa)

Реакция между N-алкиланилинами и ацетальдегидом в нейтральной среде до сих пор не изучена. В литературе имеется единственное указание Шиффа ⁽⁴⁾ почти столетней давности, что N-этиланилин и ацетальдегид образуют маслообразный продукт, не поддающийся очистке, которому на основании анализа хлорплатината он приписал формулу (IIa). В то же время продукты взаимодействия анилина и его производных с карбонильными соединениями представляют большой практический интерес и нашли широкое применение как антиоксиданты и ускорители вулканизации каучука ⁽⁵⁾.

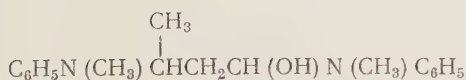
Нами была изучена реакция между ацетальдегидом и метиланилином. В результате был получен продукт конденсации с т. пл. 83°. Можно было предположить образование одного из четырех теоретически возможных продуктов (III—VI)



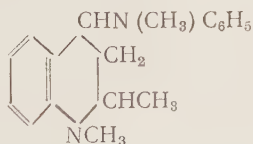
(III)



(IV)



(V)



(VI)

Поскольку вещество с т. пл. 83° не обладало активным атомом водорода, который мы пытались обнаружить известными способами, в частности,

действием магнийиодметила в изоамиловом эфире, формулы (III) и (V) пришлось оставить. Реакция могла идти по одной из двух схем:



Определение молекулярного веса двумя способами и анализ вещества подтвердили формулу $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$, т. е. продукт конденсации соответствует формуле (VI). С другой стороны, у.ф. спектры 0,0001 молярного спиртового раствора 2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохиолина и вновь полученного бимолекулярного продукта, снятых на СФ-4, оказались весьма характерными и сходными (рис. 1). Таким образом,

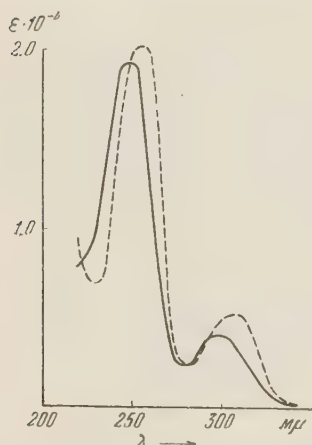
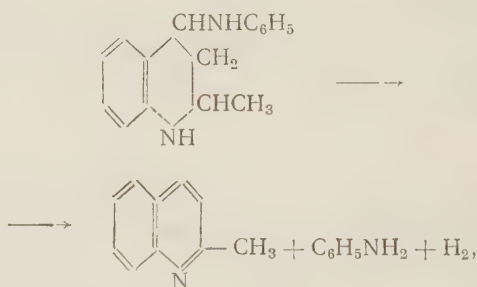
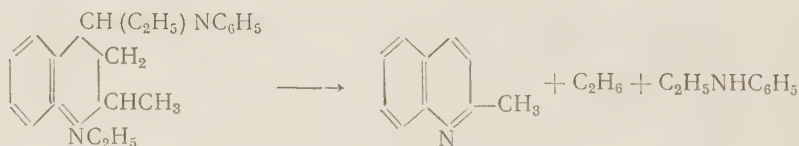


Рис. 1. Сплошная кривая принадлежит 2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохиолину, пунктирная — 1,2-диметил-4-N-метиланилино-1,2,3,4-тетрагидрохиолину

мы имели все основания остановиться на формуле (VI) и принять, что вещество является 1,2-диметил-4-N-метиланилино-1,2,3,4-тетрагидрохиолином. Для окончательного доказательства было необходимо перевести его в соответствующее хиолиновое производное. Для 2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохиолина с т. пл. 126° мы показали, что он легко распадается при нагревании по уравнению



на основании чего был в свое время разработан бескислотный метод получения хиналидина (2). С другой стороны, Н. С. Козлов (6) разработал метод получения хиналидина по аналогичной схеме, исходя из ацетилена вместо ацетальдегида. И. Ф. Крюк (7) реакцию Козлова распространил на этиланилин, хотя промежуточные продукты им не описаны, но в результате реакции он получил среди других продуктов хиналидин и этан, что подтверждает течение реакции по схеме



Если формула (IV), предположенная для вещества с т. пл. 83°, верна, то мы в результате его разложения должны были бы получить хиналидин, метиланилин и метан (8). Так оно оказалось на самом деле. Из жидкого дистиллата удалось выделить как хиналидин, так и метиланилин. Газообразные продукты нами не исследовались. Масло, образование которого в результате реакции ацетальдегида с этиланилином наблюдал Шифф и которое выше упоминалось, при перегонке также дало значительное количество хиналидина, что говорит о его бимолекулярной природе.

1. Получение 1,2-диметил-4-N-метиланилино-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолина (VI). 11,6 мл свежеперегнанного ацетальдегида растворялись в 300 мл спирта, после чего к раствору последовательно добавлялись 200 мл воды, 22 мл свежеперегнанного N-метиланилина и несколько кристаллов вещества для затравки*. Аналогичная операция проводилась параллельно в другом сосуде. После двухсуточного стояния выпавшие кристаллы объединялись и отсасывались. Вес кристаллической массы 25 г. После перекристаллизации из 300 мл спирта получено 15,8 г белых хорошо образованных кристаллов с т. пл. 83°. Вторичная перекристаллизация из спирта не меняет точки плавления.

Найдено %: С 81,10; Н 8,38; N 10,46
 $C_{18}H_{22}N_2$ Вычислено %: С 81,21; Н 8,27; N 10,53
 $C_{16}H_{20}N_2$. Вычислено %: С 80,00; Н 8,33; N 11,67

Определение молекулярного веса

А. Эбулиоскопическим способом

27,94 г хлороформа 0,1011 г вещества, $\Delta t = 0,053^\circ$, $M = 266,3$
 0,2074 » » $\Delta t = 0,111^\circ$, $M = 260,8$
 0,3102 » » $\Delta t = 0,158^\circ$, $M = 274,1$

Б. Криоскопическим способом

23,00 г нитробензола 0,1901 г вещества, $\Delta t = 0,220$, $M = 263,0$
 0,2599 » » $\Delta t = 0,306$, $M = 258,5$

Найдено $M = 267,4; 260,8$
 $C_{18}H_{22}N_2$. Вычислено $M = 266$
 $C_{16}H_{20}N_2$. Вычислено $M = 240$

2. Термическое разложение 1,2-диметил-4-N-метиланилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина. 11,6 г тетрагидрохинолинового производного нагревались на песчаной бане. Вещество перегонялось в широких пределах. Получены следующие фракции: 1) до 197° 0,5 г, 2) 197—245° 8,0 г, 3) 245—256° 0,5 г.

Оставшийся в колбе смолообразный осадок дальше не исследовался. Первая фракция представляет собой практически чистый монометиланилин. Ацетильное производное т. пл. 100—101°. Смесь с заведомым N-метил-ацетанилидом плавится без депрессии при 100—101°.

Найдено %: N 9,34
 $C_9H_{11}ON$. Вычислено %: N 9,40

Третья фракция представляет собой довольно чистый хинальднн. Пикрат т. пл. 191—192°. Смесь с заведомым пикратом хинальдина плавится без депрессии при 192°. Иодметилат т. пл. 199—200° (из спирта)

Найлено %: N 5,05
 $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$. Вычислено %: N 4,88

Вторая фракция подвергалась редистилляции. Получены в свою очередь две фракции: а) т. кип. 210—230°, 4,2 г; б) т. кип. 230—250°, 2,6 г.

Фракция а смешивалась с 5 мл уксусного ангидрида, кипятилась 30 мин. и оставалась на сутки в открытом сосуде. Кристаллы N-метилацетанилида отсасывались. Вес 1,2 г. После двух перекристаллизаций из воды с применением активного угля т. пл. 99—100°. Смесь с заведомым препаратом плавится при 99—100°. Темное масло, оставшееся после отделения кристаллов, растворялось в соляной кислоте, подщелачивалось и перегонялось с водяным паром. Масло экстрагировалось эфиром, растворитель отго-

* Вещество выпадает обычно в виде труднокристаллизующегося масла. Без применения затравки кристаллизация наступает после двух-трех недель при 10—12°. Этим способом и была получена первая порция кристаллов, которая в дальнейшем использовалась в качестве затравки.

нялся. Вес масла без очистки 0,6 г. При действии метанольного раствора пикриновой кислоты получено 0,5 г пикрата хинальдина. Т. пл. 191—192° после перекристаллизации из спирта. С заведомым пикратом плавится без депрессии.

Фракция б растворялась в метаноле. К раствору добавлялась пикриновая кислота в том же растворителе. Вес пикрата 1,6 г. После очистки т. пл. 191—192°. Смесь с заведомым пикратом хинальдина плавится при той же температуре.

3. Термическое разложение продукта взаимодействия N-этиланилина с ацетальдегидом. 25 мл этиланилина прибавлялись к раствору 11,6 мл ацетальдегида в смеси 200 мл воды и 300 мл спирта. После двухнедельного стояния темное масло отделялось от водно-спиртового слоя и перегонялось при обычном давлении. Т. кип. 180—263°. Вес 6,7 г. Отгон—прозрачная желтоватая жидкость, быстро темнеющая при хранении, растворялся в 50 мл полуконцентрированной соляной кислоты, к раствору добавлялось 50 мл воды, смесь охлаждалась льдом и диазотировалась раствором 3 г нитрита натрия в 50 мл воды. После кипячения остывшая смесь обрабатывалась эфиром, водный слой подщелачивался, перегонялся с водяным паром, экстрагировался эфиром. После сушки и удаления растворителя масло растворялось в метаноле и переводилось в пикрат. Т. пл. 191—192°. Смесь с заведомым пикратом хинальдина, а также пикратом, полученным в предыдущем опыте, плавится без депрессии при 191—192°.

Институт химии
Академии наук ЛатвССР

Поступило
23 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

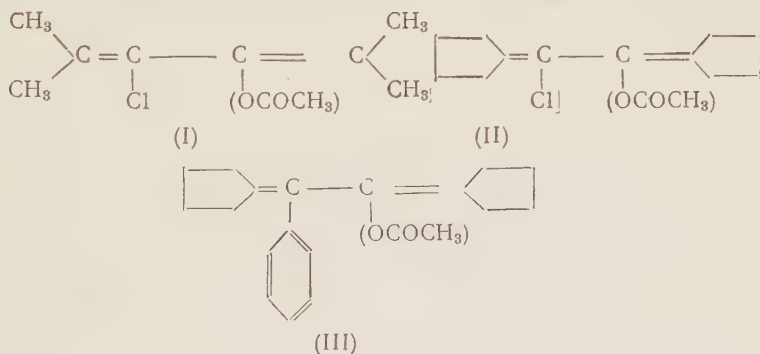
¹ Л. П. Залукаев, Изв. АН ЛатвССР, 1, 131; 3 369; 5, 747 (1951). ² Л. П. Залукаев, Ю. А. Бялковский, ДАН, 100, 705 (1955); Изв. АН ЛатвССР, 2, 83 (1955). ³ А. Эйбнер, Ann., 318, 58 (1901). ⁴ H. Schiff, Ann., 140, 95 (1864). ⁵ Chem. Abstr., 1948, 9235; 1950, 9717; 1953, 3603. ⁶ Н. С. Козлов, ЖОХ, 6, 1348 (1936). ⁷ И. Ф. Крюк, ЖОХ, 10, 1507 (1940). ⁸ J. Meisenheimer, Ber., 56, 1353 (1923); 58, 2320, 2330 (1925).

Р. М. ЛАГИДЗЕ и Ш. Д. КУПРАВА

ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА ДИАЦЕТАТОМ
ОКСИИЗОПРОПИЛОКСИЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ $AlCl_3$

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 3 V 1956)

В результате ранее проведенных исследований (¹⁻³) было показано, что при конденсации уксуснокислых эфиров бутиндиола-1,4, тетраметилбутиндиола, диоксициклопентилацетилена и диоксициклогексилацетилена с бензолом в присутствии безводного $AlCl_3$ образуются кристаллические углеводороды состава $C_{14}H_{10}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{18}H_{20}$ и $C_{20}H_{24}$ соответственно. Из продуктов конденсации диацетата тетраметилбутиндиола с бензолом был изолирован промежуточный хлорэфир 2,5-диметил-3-хлор-4-ацетоксигексадиен-2,4 (I). Хлорэфир (I) образуется также и при взаимодействии безводного $AlCl_3$ непосредственно с диацетатом. В аналогичных условиях при конденсации диацетата диоксициклопентилацетилена с бензолом наряду с углеводородом состава $C_{18}H_{20}$ были получены также хлорэфир (II) и жирноароматический эфир (III), в которых двойные связи, возможно, перемещены в соответствующих циклах



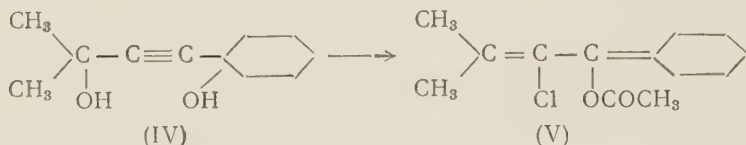
Изолирование этих соединений дало возможность проследить за ступенчатым ходом реакции, последнюю стадию интрамолекулярной циклизации эфира (III) осуществить в нейтральной среде и получить тот же самый углеводород $C_{18}H_{20}$. Таким образом, на основании способа получения и ряда характерных свойств было высказано предположение, что эти углеводороды, возможно, имеют общий структурный элемент, конденсированную систему циклобутенового и бензольного колец. Во всех вышеперечисленных реакциях применялись симметричные ацетиленовые гликоли, одинаковые радикалы которых представляют сравнительно менее выгодные объекты для доказательства их совместного присутствия в синтезированных таким путем углеводородах. В этом отношении, как нам казалось, значительно более убедительные данные могли бы быть получены при применении смешанных ацетиленовых γ -гликолей. Для этой цели в настоящей работе был использован диацетат оксиизопропилоксициклогексилацетилена (IV).

Исходный гликоль с т. пл. 98° был синтезирован известным путем ⁽⁴⁾. Ацелированием гликоля рассчитанным количеством уксусного ангидрида получено вещество, содержащее тройную связь, результаты омыления которого хорошо согласуются с теорией для диацетата (IV), его т. кип. $98-100^{\circ}$ (1 мм); d_4^{20} 1,0276; n_D^{20} 1,4650.

Найдено %: C 66,86; H 8,31
 $C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 67,66; H 8,27

Реакция проводилась в таких же условиях, как при конденсации ацетатов других γ -ацетиленовых гликолей с бензолом. Из 25 г диацетата (IV) получено 27 г конденсата, из которого разгонкой выделены две фракции.

I фракция с т. кип. $87-90^{\circ}/1,5-2$ мм (выход по отношению к конденсату до 25%); d_4^{20} 1,0308, n_D^{20} 1,4950, соответствует 1-хлор-2-ацетокси-1-изопропиленден-2-циклогексильденэтану (V). Он был получен также при взаимодействии безводного $AlCl_3$ непосредственно с диацетатом оксиизопропилоксициклогексилацетилен в среде деароматизированного лигроина



Найдено %: Cl 15,8; 15,64
 $C_{13}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 14,62

В продуктах окисления хлорэфира (V) перманганатом калия, а также хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте идентифицированы: ацетон, щавелевая и адипиновая кислоты.

II фракция имеет т. кип. $130-138^{\circ}/1,5-2$ мм (выход около 30%); d_4^{20} 1,0242; n_D^{20} 1,5650 и по элементарному составу и мол. весу отвечает углеводороду $C_{17}H_{20}$

Найдено %: C 91,27; 91,06; H 9,24; 9,12
 $C_{17}H_{20}$. Вычислено %: C 91,07; H 8,93

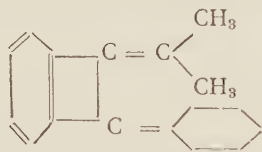
Мол. вес, найденный криоскопическим путем (в бензоле), 218; 218,5. Мол. вес, вычисленный для $C_{17}H_{20}$ 224. $MR_{\text{найд}}$ 71,24, $MR_{\text{выч}}$ 71,77.

Углеводород $C_{17}H_{20}$, так же как и другие вышеперечисленные углеводороды, не обесцвечивает бромную воду и слабый щелочной раствор перманганата калия. В обычных условиях при комнатной температуре не гидрируется над платиновым катализатором и не дает пикрата. При продолжительном стоянии тщательно расфракционированный продукт кристаллизуется очень медленно. Полученная таким путем твердая масса после повторной перекристаллизации из этилового спирта плавится при $168-169^{\circ}$ и обнаруживает такие же свойства, как и исходная фракция.

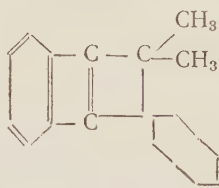
Найдено %: C 91,33; 91,16; H 8,6; 8,7
 $C_{17}H_{20}$. Вычислено %: C 91,07; H 8,93

Из продуктов окисления углеводорода $C_{17}H_{20}$ хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте выделены и идентифицированы ацетон, бензойная, адипиновая и о-фталевая кислоты (последняя только с помощью флуоресцеиновой реакции). Необходимо отметить что образование бензойной и о-фталевой кислот в различных соотношениях наблюдалось также и при окислении углеводородов $C_{14}H_{10}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{15}H_{20}$ и $C_{20}H_{24}$. В данном случае на основании полученных результатов окисления можно утверждать, что в молекуле углеводорода $C_{17}H_{20}$ содержатся бензольное ядро, изопропильный и циклогексильный радикалы. Из этих данных вытекает также, что

указанные радикалы, очевидно, связаны через соответствующие углеродные атомы с бензольным ядром в орто-положении. На основании всего вышеизложенного в настоящее время трудно было бы предположить для углеводорода другие структурные формулы, нежели те, которые приведены ниже (VI и VII)



(VI)



(VII)

Дегидрированием фракции углеводорода с т. кип. 130—133°/1—2 мм над катализатором Pd/C при 300° было получено кристаллическое вещество с т. пл. 216°, которое с антраценом дает депрессию порядка 25—30°. Изучение этого соединения в настоящее время продолжается. Гидрированием углеводорода $C_{17}H_{20}$ в присутствии Ni-Ренея при 100 атм. и 200°, в течение 48 час. была получена бесцветная маслообразная жидкость с т. кип. 129—131°/1 мм; d_4^{20} 0,9094; n_D^{20} 1,4904. По элементарному составу она отвечает продукту присоединения 10 атомов водорода к углеводороду $C_{17}H_{20}$.

Найдено %: C 87,04; 87,08; H 12,95; 12,96; MR 74 44
 $C_{17}H_{30}$. Вычислено %: C 87,18; H 12,82; MR 74,12

Наконец, следует отметить, что при окислении углеводорода $C_{17}H_{20}$ хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте в подавляющем большинстве случаев нам удавалось выделять также нейтрального характера кристаллическое вещество с т. пл. 203—204°. Оно оказалось идентичным продукту окисления углеводорода $C_{14}H_{16}$, полученному конденсацией ди-ацетата тетраметилбутиндиола с бензолом. Определение температуры плавления смешанной пробы этих веществ депрессии не показало. Для выделенного вещества найдено %: C 77,66; 77,65; H 6,44; 6,52.

Институт химии
 Академии наук ГрузССР

Поступило
 17 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. М. Лагидзе, А. Д. Петров, ДАН, 83, 235 (1952). ² Р. М. Лагидзе, А. И. Двалишвили, Сообщ. АН ГрузССР, 3, 205 (1955). ³ Р. М. Лагидзе, Н. Р. Поладзе, Сообщ. АН ГрузССР, 8, 607 (1955). ⁴ А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, 5—6 (10—11), 121 (1941).

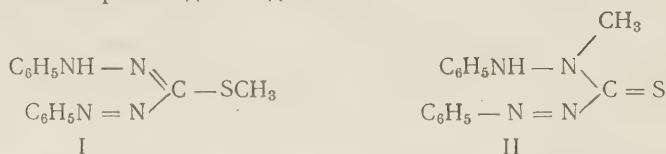
П. С. ПЕЛЬКИС и Р. Г. ДУБЕНКО

СТРОЕНИЕ МЕТИЛИРОВАННЫХ ФОРМ ДИТИЗОНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ

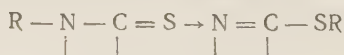
(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

В предыдущей работе одним из нас ⁽¹⁾ было показано, что при метилировании дитизона иодистым метилом в щелочной среде получается монометильное производное. Хроматографированием на окиси алюминия удалось выделить два продукта одинакового элементарного состава. Препарат I — желто-оранжевого цвета с максимумом поглощения при 430 мμ, препарат II — темно-фиолетового цвета с максимумом поглощения при 545 мμ. Было установлено, что препарат II под влиянием света и в различных растворителях с разной скоростью переходит в препарат I.

Исходя из представлений о тион-тиольной таутомерии дитизона в растворах ⁽¹⁾ и данных, имеющих в литературе по алкилированию соединений способных к кетонольной и амидоимидольной таутомерии ⁽²⁾, было высказано предположение, что при метилировании дитизона образовались два метильных производных дитизона



II с максимумом поглощения 545 мμ был принят за N-метильное производное, учитывая, что соединения с тионной группой обычно более глубоко окрашены. В соответствии с этим изомеризация II в растворителях рассматривалась как переход метильной группы от азота к сере ⁽¹⁾. В литературе описаны случаи изомеризации аналогичных триадных систем



однако они осуществляются в жестких условиях ⁽³⁻⁶⁾ при температурах 200—300° и в присутствии катализаторов.

Данные наших дальнейших исследований показали, что представления о миграции метильных групп не находят достаточных экспериментальных подтверждений.

1. Соединение II в бензоле и других растворителях очень чувствительно к свету. Период полуизомеризации при 16° на прямом солнечном свете составляет 150 мин. при энергии активации 5,4 ккал/моль. Период полуизомеризации соединения III (см. табл. 1) составляет 35 мин. при энергии активации 4,9 ккал/моль. Известно, что действие света имеет существенное значение для цис-транс-изомерных превращений.

2. Характерная реакция Гаттерманна на тионную группу — обесцвечивание окрашенных тиокетонов при взбалтывании с медным порошком в ксилоле ⁽⁷⁾ при комнатной температуре дает отрицательный результат при испытании продуктов метилирования дитизона. В этих условиях дитизон обесцвечивается за 30—35 мин.

3. Реакция на метилмеркаптогруппу — нагревание со спиртовой щелочью⁽⁸⁾ у обоих изомеров получается положительной, т. е. в обоих случаях выделяется метилмеркаптан, который был определен по характерному запаху и по реакции с уксуснокислым свинцом. Предполагаемое N-метильное производное (препарат II) не должно было дать в этом случае положительную реакцию на метилмеркаптан.

4. Желтый (I) и фиолетовый (II) продукты метилирования дитизона не обменивают свою серу на радиоактивную (активность серы 4870 имп/мг мин) при нагревании их в ксилольном растворе при 60 и 120° в течение 6 час. В этих условиях при 60° дитизон обменивает свою серу на 74%. Результаты опытов с радиоактивной серой указывают на то, что у обоих изомеров сера находится, повидимому, в связях >C-S-C< , т. е., что оба изомера содержат

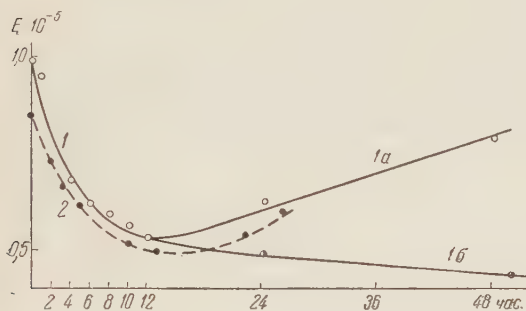


Рис. 1

Рис. 1. 1 — Препарат III, 1a — скорость изомеризации в темноте 1б — скорость изомеризации на рассеянном свете. 2 — Препарат II, скорость изомеризации на рассеянном свете и в темноте



Рис. 2

Рис. 2. Скорость изомеризации на солнце при 16°; 1 — препарат III, 2 — препарат II

жат метилмеркаптогруппы. Известно, что сера в связях >C-SH и >C-S-C< не обменивается даже в очень жестких условиях⁽⁹⁾.

5. Исследование инфракрасных спектров поглощения I и II, а также дитизона показало, что на кривых поглощения I и II в области 1500—1550 см^{-1} отсутствует характерная полоса поглощения для тионной связи, в то время как на кривой поглощения дитизона имеется полоса при 1508 см^{-1} , характерная для тионной связи^(10, 11). Таким образом, повидимому, сера находится у обоих изомеров в метилмеркаптогруппах. Измерения были проведены на вакуумном спектрометре ВИКС-3*.

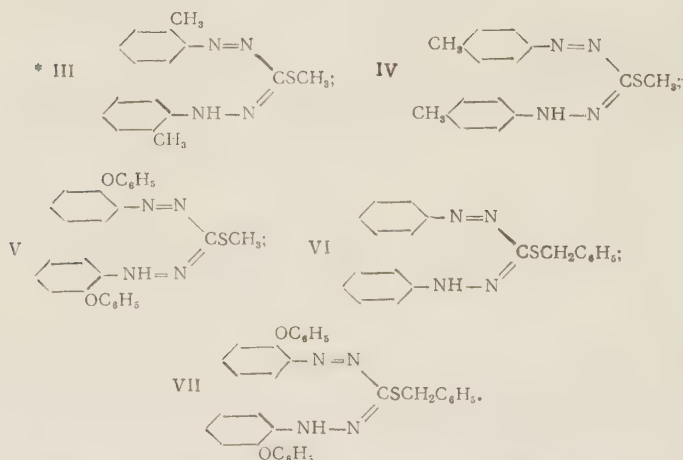
Более всего соответствует наблюдаемым фактам предположение, что оба изомера представляют собой метилмеркаптопроизводные в двух стереоизомерных цис- и транс-формах. Недавно Кун и Вайц изучили фотохимическое превращение трифенилформаза $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в толуоле под влиянием света. Они установили, что энергия активации перехода желтой формы в красную равна 4,6 ккал/моль при полупериоде изомеризации в 5833 мин. Авторы объясняют эти явления цис-транс-изомерией по связи $-\text{N}=\text{N}-$ ⁽¹²⁾. Из приведенных данных видно, что фиолетовые и желтые продукты метилирования дитизона во много раз чувствительнее к свету, чем соответствующий изомер трифенилформаза.

* Измерения проведены А. Ф. Мальневым, которому авторы выражают благодарность.

Интересной оказалась зависимость соотношения цис- и транс-изомеров у продуктов метилирования и бензилирования дитизона в одном и том же растворителе от природы и положения заместителей в фенильных группах. В табл. 1 приведены синтезированные нами, не освещенные в литературе, производные замещенных дитизона. Синтезы проводились в условиях, описанных для препаратов I и II (1).

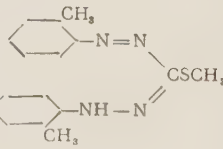
Таблица 1

№№ *	Брутто формула	Т. пл. °С и внешний вид	Макс. поглощения в мμ	Анализ, %			
				N		S	
				найд.	выч.	найд.	выч.
III	$C_{16}H_{18}N_4S$	139 иглы желт. цвета	435	18,67 18,5	18,79	10,43 10,36	10,74
IV	$C_{16}H_{18}N_4S$	129 пластинки темно-фиолет. цвета	545	18,62 18,56	18,79	10,38 10,44	10,74
V	$C_{26}H_{22}O_2N_4S$	109 иглы желт. цвета	430	12,22 12,2	12,34	6,75 6,79	7,05
VI	$C_{20}H_{18}N_4S$	99 темно-фиолет. цвета	425—545	15,94 16,00	16,18	8,88 8,95	9,24
VII	$C_{22}H_{20}O_2N_4S$	70—80 крист. желто-оранж. цвета	435	10,31 10,42	10,56	5,97 6,1	6,04



На рис. 1 представлена кривая скорости изомеризации препаратов II и III в бензоле на рассеянном дневном свете и в темноте. На рис. 2 представлены кривые скорости изомеризации II и III в бензоле при освещении прямыми солнечными лучами (освещенность 80 000 люксов) при 16°. Концентрация препаратов в растворах $6,6 \cdot 10^{-5}$ мол/л. Скорость изомеризации

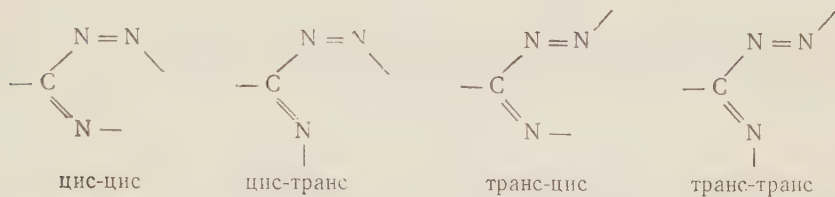
Таблица 2

№№ пл.	Формула	Изомер	Дипольный момент	№№ пл.	Формула	Изомер	Дипольный момент
I	$C_6H_5=N$ $C_6H_5NH-N=CSCH_3$	желто-оранжевого цвета	4,81	III		желтого цвета	3,02
II	$C_6H_5=N$ $C_6H_5NH-N=CSCH_3$	темно-фиолетового цвета	2,24				

определялась по изменению оптической плотности при максимуме поглощения препарата.

Для установления цис-транс-конфигурации желтых и фиолетовых продуктов метилирования и бензилирования дитизона и его замещенных были измерены дипольные моменты трех препаратов в бензоле при 20° (табл. 2). Для расчета дипольных моментов мы пользовались теоретически вычисленной молекулярной рефракцией.

Теоретически можно допустить возможность образования четырех цис-транс-изомерных форм, а именно:



Учитывая данные измерений дипольных моментов и факт экспериментального выделения только двух изомерных форм, можно предположить, что продукты метилирования дитизона и его производных желтого цвета представляют собой цис-цис изомеры, а фиолетового цвета транс-транс изомеры.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
19 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. С. Пелькис, ДАН, 88, 999 (1953). ² Дж. В. Беккер, Таутомерия, 1937. ³ D. J. Fray, I. D. Kendall, J. Chem. Soc., 1951, 1723. ⁴ F. Reed, A. Robertson, W. Sexton, J. Chem. Soc., 1939, 473. ⁵ L. Knorr, Ann., 236, 69—115 (1887). ⁶ O. Mumm, H. Richter, Ber., 73, 843 (1940). ⁷ L. Gattermann, Ber., 28, 2869 (1895); A. Schönberg, O. Schütz, S. Nickel, Ber., 61B, 2175 (1928). ⁸ Eiyi Ochiai, Ber., 69, 1650 (1936). ⁹ Г. П. Миклухин, Сборн. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 251; Е. Н. Гурьянова, там же, стр. 270. ¹⁰ H. M. Randall et al., Infrared Determination in Organic Structures, 1949. ¹¹ С. Г. Богомолов, И. Я. Постовский, Ю. Н. Шейнкер, ДАН, 91, 1111 (1953). ¹² R. Kuhn, H. W. Weitz, Ber., 86, 1189 (1953). ¹³ E. C. E. Hunter, J. R. Partington, J. Chem. Soc., 1932, 2825.

И. Я. ПОСТОВСКИЙ и Н. Н. ВЕРЕЩАГИНА

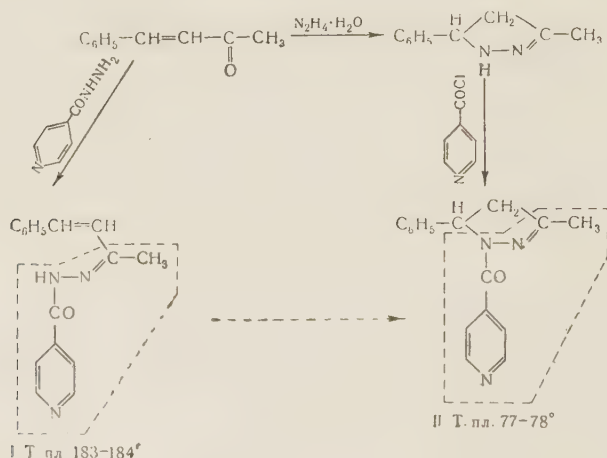
О ЦИКЛИЧЕСКИХ ИЗОМЕРАХ АЦИЛГИДРАЗОНОВ
 α , β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ И ИХ ТУБЕРКУЛОСТАТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВАХ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

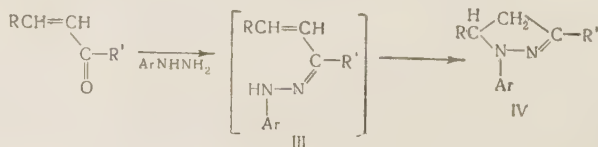
Известно, что изоникотиноилгидразид, а также ряд изоникотиноилгидразонов представляют собой высоко активные противотуберкулезные соединения (¹, ²).

Нами было синтезировано несколько изоникотиноилгидразонов α , β -непредельных кетонов, в том числе изоникотиноилгидразон бензальацетона (I). Большинство синтезированных гидразонов обладает высокой туберкулостатической активностью еще в концентрации $1 \cdot 10^{-7}$.

В связи с изучением вопроса о зависимости между строением и туберкулостатическим действием представляло интерес получить циклический изомер соединения (I) 1-изоникотиноил-3-метил-5-фенилпиразолин (II) и проверить его противотуберкулезную активность. Это соединение намечалось получить изомеризацией нециклического соединения (I).



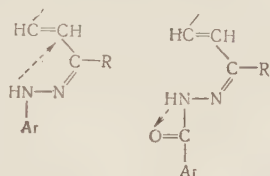
Известно, что арилгидразоны α , β -непредельных кетонов (III) при нагревании в растворе ледяной уксусной кислоты легко изомеризуются в пиразолиновые соединения (³), (IV). Иногда образование пиразолинового кольца идет так легко, что уже при взаимодействии α , β -непредельного кетона с арилгидразоном сразу образуется циклическое соединение



Мы сделали попытку циклизовать изоникотиноилгидразон бензальацетона кипячением в ледяной уксусной кислоте (в этих условиях фенилгидразон бензальацетона легко дает 1,5-дифенил-3-метилпиразолин). Однако при этом циклический изомер (II) не был получен, и ацилгидразон в основном был выделен в неизменном виде.

Аналогичные опыты изомеризации были проведены с бензоилгидразонами бензилиденацетона и фурфуральацетона. При кипячении бензоилгидразона бензилиденацетона в уксусной кислоте циклический изомер 1-бензоил-3-метил-5-фенилпиразолин, уже ранее описанный в литературе (4), не образуется. Точно так же не изомеризуется в пиразолин при кипячении с ледяной уксусной кислотой и бензоилгидразон фурфуральацетона. Полученный для сравнения бензоилированием 3-метил-5-фурилпиразолина его циклический изомер 1-бензоил-3-метил-5-фурилпиразолин отличается по свойствам от гидразона. Т. пл. гидразона 146—147°, заведомо же циклический изомер плавится при 73—74°.

Очевидно ацилгидразоны, в отличие от арилгидразонов, не в состоянии замыкаться в пиразолины при кипячении в ледяной уксусной кислоте. Возможно, что это обусловлено тем, что атом водорода ацилгидразонов, находящийся у атома азота, «отвлечен» в сторону карбонила и не имеет тенденции присоединяться к этиленовой связи, в то время как у арилгидразонов он легко перемещается к двойной связи.



Так как интересующий нас циклический изомер 1-изоникотиноил-3-метил-5-фенилпиразолин не мог быть получен циклизацией гидразона, мы получили его взаимодействием 3-метил-5-фенилпиразолина с хлоргидратом хлорангидрида изоникотиновой кислоты в эфирно-пиридиновом растворе (см. схему). По температуре плавления и другим своим свойствам полученный пиразолин значительно отличается от своего нециклического изомера.

При проверке туберкулостатического действия 1-изоникотиноил-3-метил-5-фенилпиразолина (II) оказалось, что несмотря на наличие в его молекуле такой же группировки, как и у активного нециклического изомера (эта группировка показана пунктиром) (I, II), он не проявляет заметного туберкулостатического действия*. Это напоминает ранее сделанное нами наблюдение о потере туберкулостатических свойств некоторых соединений при превращении их в циклические продукты (5, 7). Вероятно, неактивность циклического соединения — пиразолина — связана с отсутствием способности соединения гидролизываться по азометиновой связи и давать активное исходное соединение (гидразид), а возможно, что для проявления активности существенно наличие незамещенной амидной группы ($-\text{C}=\text{O}-\text{NH}$), имеющейся в нециклическом изомере (I) и отсутствующей в пиразолине (II).

Экспериментальная часть

Получение 1-бензоил-3-метил-5-фурилпиразолина. Раствор 1,5 г фурфуральацетона в 3 мл спирта добавляют постепенно к 1 мл гидразин-гидрата. Затем под вакуумом отгоняют избыток гидразин-гидрата и спирт (8). К оставшемуся 3-метил-5-фурилпиразолину,

* За выполнение бактериологического исследования синтезированных соединений высказываем благодарность канд. мед. наук Э. И. Чертковой (Свердловский туберкулезный научно-исследовательский институт).

не подвергая его предварительной очистке, добавляют при охлаждении 10 мл NaOH и 1 г хлористого бензоила. Во время реакции поддерживается щелочная среда. Выпавшее масло через некоторое время закристалливается. Полученные желтого цвета кристаллы отфильтровывают, промывают водой. После двух кристаллизаций из водного спирта получают светло-желтые кристаллы (призмы) с т. пл. 73—74°. Выход 0,9 г (35%). Соединение хорошо растворимо в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле.

Найдено %: N 11,00
 $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: N 11,02

Получение 1-изоникотиноил-3-метил-5-фенилпиразолина. 5 г хлоргидрата хлорангидрида изоникотиновой кислоты (приготовленного из изоникотиновой кислоты и хлористого тионила) суспендируют в 15 мл сухого эфира, и к смеси при охлаждении добавляют 10 мл сухого пиридина. К смеси постепенно, при охлаждении, приливают раствор 4,5 г 3-метил-5-фенилпиразолина⁽⁹⁾ в 10 мл сухого эфира. Через 30—40 мин. отфильтровывают осадок и промывают его эфиром. Из пиридинового фильтрата при добавлении эфира выпадает светло-желтый осадок, который отфильтровывают и промывают эфиром. После кристаллизации из водного спирта с добавлением активированного угля получены бесцветные пластинки с т. пл. 77—78°. Выход 1,7 г (23%). Вещество хорошо растворимо в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, хуже в эфире.

Найдено %: N 15,97
 $C_{16}H_{15}ON_3$. Вычислено %: N 15,84.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
12 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Щукина, Г. Н. Першин и др., ДАН, **84**, 981 (1952). ² Н. Н. Фох, J. org. Chem., **17**, 555 (1952). ³ K. Auwers, H. Voss, Ber., **42**, 4411 (1909). ⁴ K. Freudenberg, W. Stoll, Lieb. Ann., **440**, 38 (1924). ⁵ И. Я. Постовский, Н. Н. Верещагина, ЖОХ, **26**, № 9, 2583 (1956). ⁶ Н. Н. Верещагина, И. Я. Постовский, ЖОХ, **26**, № 9, 2588 (1956). ⁷ Ф. Ф. Медовщикова, И. Я. Постовский, ЖОХ, **24**, 2024 (1954). ⁸ Н. М. Кижнер, ЖРХО, **61**, 78 (1919). ⁹ G. Lardelli, O. Jeger, Helv. Chem. Acta, **32**, 1828. (1949).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ

О ДВУХ ПРОЦЕССАХ СТЕКЛОВАНИЯ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 29 IV 1956)

До сих пор не обращалось внимания на то, что различные определения процесса стеклования противоречивы. Это обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что не делалось четкого различия между принципиально различными процессами стеклования.

1. Тамман ⁽¹⁾ впервые определил стеклование как переход переохлажденной низкомолекулярной жидкости из вязкотекучего в хрупкое состояние, т. е. как переход из одного механического состояния в другое. В последующем это определение было распространено ⁽²⁻⁶⁾ на переход высокомолекулярных веществ из высокоэластического в твердое или стеклообразное состояние при механических воздействиях (частотных или статических). При этом температура перехода, зависящая от частоты деформации и времени действия статической нагрузки, как это было предложено ранее Тамманом для низкомолекулярных веществ, обозначалась условной температурой стеклования T_g .

Другое определение стеклования возникло вследствие того, что было установлено ⁽⁷⁻¹¹⁾ существование равновесных, при высоких, и неравновесных, при низких температурах, аморфных структур.

Известно, что в процессе охлаждения жидкости, в отсутствие кристаллизации, при некоторой температуре, зависящей от скорости охлаждения ⁽¹²⁻¹⁴⁾, происходит переход от равновесной к неравновесной (фиксированной) структуре, т. е. от жидкого состояния к стеклообразному. Под температурой стеклования в этом случае понимают температуру, ниже которой равновесие в ближнем порядке при данном режиме охлаждения не успевает устанавливаться, вследствие чего структура жидкости при дальнейшем понижении температуры остается фиксированной (неравновесной).

Очевидно, что первое определение относится к механическому, а второе к структурному стеклованию. Четкого различия между этими двумя процессами стеклования не производилось, по-видимому, вследствие того, что оба определения стеклования принимались тождественными.

2. Механическое стеклование определяется частотой или временем механического воздействия, структурное — тепловым режимом (скоростью охлаждения). Опыт показывает, что оба процесса стеклования независимы и их можно экспериментально разделить. Поэтому будем различать две температуры стеклования — механического $T_g^{\text{мех}}$ и структурного $T_g^{\text{стр}}$.

Если тепловой режим охлаждения задан, то тем самым задана температура перехода к неравновесной структуре $T_g^{\text{стр}}$. При этом механическое воздействие может производиться независимо от теплового. Меняя режим механического воздействия, можно получать различные $T_g^{\text{мех}}$.

В качестве примера можно привести натуральный каучук, который при медленном охлаждении стеклется при температуре примерно равной -73° . Выше этой температуры структура полимера всюду является равновесной, что соответствует жидкому состоянию. Подвергая натуральный каучук выше этой температуры механическим воздействиям, можно получать

в зависимости от частоты различные значения $T_g^{\text{мех}}$, что видно из таблицы, составленной по данным (², ¹⁵), причем первые четыре частоты относятся к испытаниям на приборе Александрова—Гаева (температура стеклования определялась по Александрову и Лазуркину (²) методом прямой, отсекающей на оси температур отрезок), высокие частоты относятся к испытаниям на потери при ультразвуковых колебаниях (температура стеклования определена по максимуму механических потерь).

Частота мех.

колебаний

ν сек⁻¹

$T_g^{\text{мех}}$ °C

0,0167	0,167	1,67	16,7	$2 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$
—61	—56	—49	—43	—14	—2

Вытекающая из приведенных данных независимость структурного и механического стеклований вполне очевидна.

Явление механического стеклования наблюдается для студней (В. А. Каргин) и маловязких жидкостей, выше температуры кристаллизации, например, для воды. При кратковременных механических воздействиях струя воды, как показали Корнфельд и Рывкин, разрушается хрупко.

Отсюда следует, что высокоэластические свойства полимеров и вязкотекучие свойства простых веществ определяются режимом механического воздействия, а не изменением структуры в процессе нагревания или охлаждения. Таким образом механическое понятие о стекле не определяется тем, обладает ли аморфное вещество равновесной или неравновесной структурой. Важно лишь то, чтобы в механическом стеклообразном состоянии вязкость была достаточно велика, чтобы материал при данном режиме воздействия обладал механическими свойствами твердого тела (упругостью, хрупкостью, пластичностью).

3. При больших частотах или малых временах механического воздействия при охлаждении жидкости (низко- или высокомолекулярной) сначала происходит механическое, а затем структурное стеклование. Уменьшая частоту механического воздействия при той же самой скорости охлаждения, можно достигнуть совпадения $T_g^{\text{мех}}$ с $T_g^{\text{стр}}$. Это означает, что период или время механического воздействия уже сравнимо с временем перегруппировки частиц под действием теплового движения при температуре структурного стеклования.

При обычных скоростях изменения температуры (порядка одного градуса в минуту) и обычных скоростях механических воздействий (порядка одного колебания в минуту) температуры структурного и механического стеклования близки. Этим, по-видимому, объясняется то, что оба процесса стеклования в литературе до сих пор четко не разграничивались.

Независимостью процессов структурного и механического стеклования при больших частотах объясняется тот факт (не нашедший до сих пор объяснения), что температура стеклования, определяемая ультразвуковым методом (¹⁶, ¹⁷), не зависит от частоты, если прозвучивание материала производится при заданном режиме охлаждения. Это объясняется тем, что температурная зависимость скорости ультразвука дает перелом, связанный с различным ходом кривых температурной зависимости скорости ультразвука для равновесной и неравновесной структур материала. Точка перелома соответствует температуре структурного, а не механического стеклования (хотя она определена механическим методом).

4. При структурном стекловании, в связи с переходом от равновесной к неравновесной структуре, происходит изменение температурных зависимостей физических свойств, в том числе и механических констант (например, вязкости, модуля упругости и т. д.); при механическом стекловании происходит изменение абсолютной величины деформации или потерь.

В заключение отметим, что следует различать структурные и механические состояния аморфного вещества. К первым относятся жидкое и твердое агрегатные состояния, ко вторым — вязкотекучее, высокоэластическое и

упругое механические состояния. Условность этих состояний очевидна, вследствие зависимости их температурных границ от теплового и временного режимов.

Стеклование при воздействии электрического поля аналогично стеклованию при воздействии механического поля. Температуры стеклования, определяемые по максимуму потерь, в том и другом случае будут совпадать, если механическое и электрическое поля действуют на одни и те же структурные единицы вещества.

Поступило
27 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Тамман, Стеклообразное состояние, 1935. ² А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1949 (1939); ДАН, 43, 396 (1944). ³ А. П. Александров, Тр. 1-й и 2-й конф. по высокомолек. соед., Изд. АН СССР, 1945, стр. 49. ⁴ В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530 (1949). ⁵ В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, 62, 239 (1948); ЖФХ, 23 563 (1949). ⁶ Г. М. Бартенева, ДАН, 69, 373 (1949); Тр. Инст. резин. пром., 1, 62 (1954). ⁷ А. А. Лебедев, Тр. Гос. опт. инст., 3, в. 24 (1927). ⁸ А. И. Стожаров, Тр. Гос. опт. инст., 4, 39 (1928). ⁹ П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952; Строение стекла, Изд. АН СССР, 1955, стр. 19—25, 296—298. ¹⁰ A. Q. Tool, J. Am. Ceram. Soc., 29, 240 (1946). ¹¹ H. R. Lillie, J. Am. Ceram. Soc., 16, 619 (1933). ¹² Г. М. Бартенева, ДАН, 76, 227 (1951). ¹³ Г. М. Бартенева, И. А. Лукьянов, ЖФХ, 29, 1486 (1955). ¹⁴ М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН, 103, 795 (1955). ¹⁵ Y. Maeda, J. Polim. Sci., 18, 87 (1955). ¹⁶ P. Hatfield, Nature, 174, 1186 (1954). ¹⁷ Y. L. Melchor, A. A. Petrauskas, Ind. and Eng. Chem., 44, 716 (1952).

Е. Е. СЕГАЛОВА, В. Н. ИЗМАЙЛОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

РАЗВИТИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУР И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ

Прочность кристаллизационной структуры, возникающей, например, в процессе гидратационного твердения, должна зависеть от плотности (от пористости), а при постоянной плотности структуры — от размеров образующихся кристалликов и от условий их срастания (¹). Целью данной работы и является выяснение характера этой зависимости на примере кристаллизационной структуры двуводного гипса. Известны попытки связать прочность гипсового камня с размерами образовавшихся кристалликов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При этом имеются противоречивые указания, связывающие

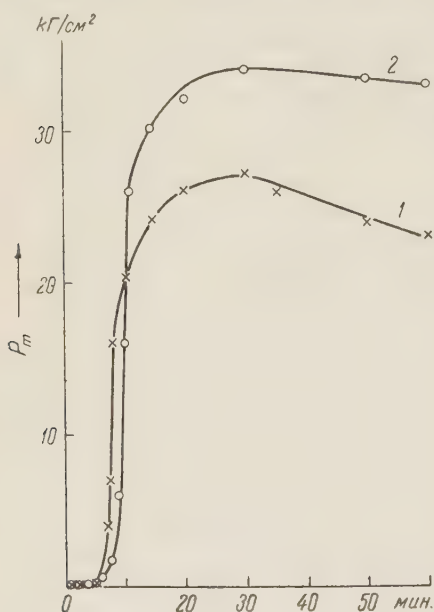


Рис. 1. Кинетика структурообразования в суспензиях гипса (30% полуводного гипса + 70% молотого кварцевого песка + +50% воды на сухую смесь). 1 — при 25°; 2 — при 70°

повышение прочности то с увеличением (²), то с уменьшением (³) размеров кристалликов. Вопросы же о срастании кристалликов, о характере контактов, возникающих между ними в процессе формирования кристаллизационной структуры, т. е. структуры твердения, вообще не рассматриваются.

Мы изменяли условия выкристаллизовывания двуводного гипса путем проведения гидратации при различных температурах и использования исходного полуводного гипса различной дисперсности.

Для замедления процесса и для обеспечения возможности исследования его начальных стадий применялись суспензии, содержащие 30% полуводного гипса и 70% инертного наполнителя — тонкомолотого очищенного кварцевого песка (условная удельная поверхность песка, определенная обычным методом воздухопроницаемости по Товарову $S_1 = 1500 \text{ см}^2/\text{г}$). Образцы после изготовления сохранялись в эксикаторе над насыщенным раствором гипса.

Кинетика структурообразования характеризовалась изменением пластической прочности суспензии во времени (¹).

На рис. 1 представлена кинетика структурообразования в суспензии полуводного гипса при 25° и при 70°. Как известно (²), пересыщения, наблюдаемые при гидратации гипса при 25°, значительно выше, чем при 70°. Кинетика тепловыделения полностью соответствует кинетике структурообразования (⁴, ¹), причем гидратация в обоих случаях полная.

Микроскопические наблюдения показали, что кристаллы двуводного гипса, образующиеся при 25° вследствие большего пересыщения, значительно

мельче, чем при 70° . Из рис. 1 видно, что в этих условиях большим размерам образующихся кристаллов соответствует и большая прочность кристаллизационной структуры.

Для исследования влияния различной дисперсности исходного полу-гидрата, он измельчался на вибро-мельнице*, 4 М-10 емкостью 3 л (3000 колебаний в 1 мин.). Как видно из рис. 2, прочность кристаллизационной структуры в зависимости от дисперсности (S_1) полуводного гипса проходит при $S_1 = 12000 \text{ см}^2/\text{г}$, независимо от содержания воды в суспензии (B/T), через максимум. Дальнейшее увеличение дисперсности полуводного гипса до $18600 \text{ см}^2/\text{г}$ приводит к понижению прочности, хотя она еще превышает прочность структуры при $S_1 = 3060 \text{ см}^2/\text{г}$. Как и следовало ожидать, тепловыделение, как и структурообразование в суспензиях полуводного гипса проходит тем быстрее, чем выше его дисперсность, и во всех случаях достигается полная гидратация. Наблюдения под микроскопом показали, что кристаллики дигидрата тем мельче, чем выше дисперсность исходного полуводного гипса.

Таким образом, в этих опытах, в противоположность предыдущим, увеличение прочности кристаллизационной структуры гипса связано с уменьшением размеров его кристалликов. Надо отметить, что прочность кристаллизационной структуры гипса в условиях влажного хранения образцов после достижения максимального значения постепенно падает во времени. Это падение происходит тем быстрее, чем больше содержание воды в суспензии (рис. 2), т. е. чем более пористой является кристаллизационной структура. Например, при $B/T = 2$, прочность кристаллизационной структуры падает очень быстро и через сутки практически равна нулю при любой дисперсности исходного полуводного гипса. Измеряемые при этом значения пластической прочности (рис. 2, б) соответствуют коагуляционной структуре⁽¹⁾ кристалликов двуводного гипса и инертного наполнителя — песка. Спад прочности кристаллизационной структуры происходит тем интенсивнее, чем выше

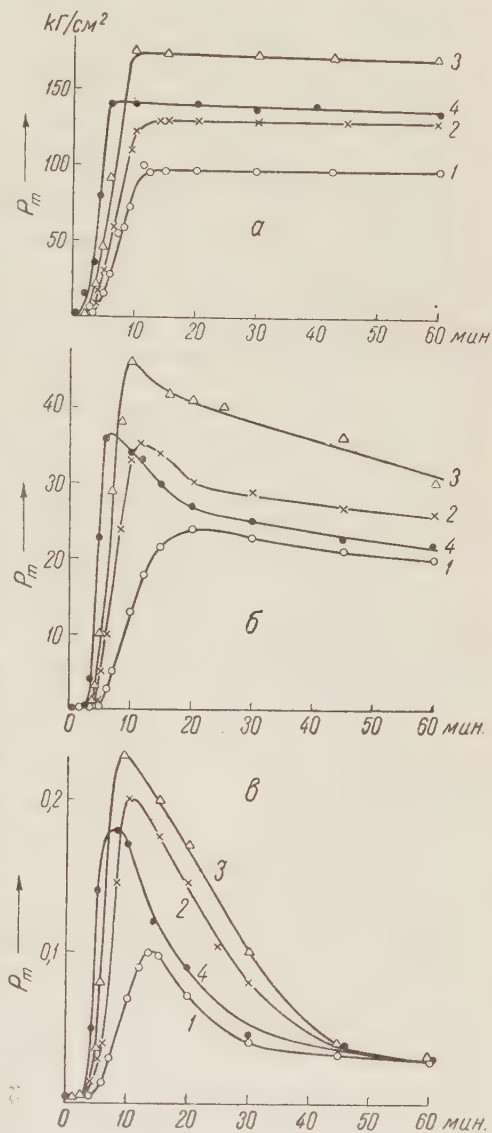


Рис. 2. Кинетика структурообразования в суспензиях гипса в зависимости от условной удельной поверхности исходного полуводного гипса. 1—3060 $\text{см}^2/\text{г}$; 2 — 7180 $\text{см}^2/\text{г}$; 3—12000 $\text{см}^2/\text{г}$; 4—15000—18600 $\text{см}^2/\text{г}$. Содержание воды в суспензии (B/T): а — 0,3. б — 0,6, в — 2,0. Состав суспензии: 30% полуводного гипса + 70% молотого кварцевого песка + вода

* Конструкции Всесоюзного научно-исследовательского Института новой технологии строительных материалов на базе тонкого измельчения, где и проводилось измельчение полуводного гипса.

дисперсность исходного полуводного гипса. Это снижение прочности необратимо и сохраняется после высушивания. Указанные опыты позволяют объяснить почему, как известно из практики ⁽⁵⁾, образцы гипса, сохранявшиеся во влажных условиях, после высушивания обнаруживают пониженную прочность, по сравнению с образцами, высушенными сразу после завершения гидратации.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Прочность кристаллизационной структуры твердения не находится в однозначной зависимости от размера составляющих ее кристалликов. Решающую роль приобретают условия срастания этих кристалликов. Действительно, прочность кристаллизационной структуры обусловлена образованием непосредственных прочных контактов между отдельными кристалликами в результате развития поверхностных зародышей. Эти контакты образуются при быстром выкристаллизовывании из сильно пересыщенного раствора. Элементы кристаллической решетки, образующие такие контакты, т. е. промежуточные искаженные кристаллические структуры, обладают избытком свободной энергии по сравнению с правильно сформированным кристаллом. Если бы процесс кристаллизации протекал с достаточно малой скоростью, без больших начальных пересыщений, такие кристаллизационные контакты не возникали бы. В этих условиях при полной гидратации гипса не возникает сколько-нибудь прочная кристаллизационная структура, хотя при этом образуются достаточно крупные кристаллы. Кристаллизационные контакты также не возникают, если в исходной суспензии будет достаточно большое число центров кристаллизации, например, кристалликов двуводного гипса или изоморфной с ним соли. В этом случае невозможно возникновение больших начальных пересыщений и выкристаллизовывание гипса будет происходить, в основном, на уже имеющихся центрах. Мы показали, что введение в суспензию полуводного гипса в качестве наполнителя, вместо кварцевого песка, 70 % двуводного гипса или изоморфной с ним соли ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), привело к тому, что даже при полной гидратации полуводного гипса в системе вообще не возникала связная кристаллизационная структура, и пластическая прочность практически не нарастала. Образование кристаллизационной структуры твердения возможно только, если процесс гидратации протекает достаточно быстро и при наличии больших начальных пересыщений в дальнейшем всегда имеется пересыщение, обеспечивающее быструю перекристаллизацию всего гипса через раствор.

Чем быстрее совершается выкристаллизовывание гипса, тем больше вероятность образования термодинамически неустойчивых контактов и тем выше прочность структуры, обусловленная ими. Однако прочность кристаллизационной структуры при ускорении процесса, вследствие повышения дисперсности исходного полуводного гипса, доходит, как мы видели, до определенного максимума. При дальнейшем ускорении выкристаллизовывания, хотя контакты между кристалликами продолжают упрочняться, но сами кристаллики сильно утоньшаются, так как увеличивается масса вещества, расходуемая на образование контактов.

Преобладающее влияние на прочность кристаллизационной структуры имеет при этом, по-видимому, измельчение кристаллов, что и сказывается в уменьшении прочности. Кроме того, более быстрое и потому более беспорядочное выкристаллизовывание должно также привести к увеличению пористости, что сказывается в повышении коэффициента расширения при увеличении дисперсности исходного полуводного гипса.

Резкое и необратимое падение прочности кристаллизационной структуры гипса в присутствии влаги объясняется термодинамической неравновесностью кристаллизационных контактов, их повышенной растворимостью, по сравнению с хорошо образованными и не слишком мелкими кристаллами двуводного гипса. Во влажных условиях хранения идут процессы перекристаллизации, сводящиеся к растворению контактов и за счет этого — к росту свободно образованных кристаллов.

Таким образом, неводостойкость гипсовых изделий, которую обычно неправильно приписывают высокой растворимости гипса, в действительности наблюдается и в отсутствие растворения — в водной среде, насыщенной гипсом, с одной стороны, вследствие адсорбционного понижения прочности⁽⁶⁾ (обратимый эффект, исчезающий после высушивания), с другой стороны, вследствие неустойчивости кристаллизационной структуры и ее самопроизвольного разрушения в результате перекристаллизации (необратимый эффект, сохраняющийся и после высушивания). Падение прочности в образцах из чистого гипса, не содержащих инертного наполнителя, происходит очень медленно вследствие малых значений B/T . Это падение может быть значительно ускорено при попеременном увлажнении и высушивании образцов, так как при увлажнении преимущественно будут растворяться кристаллизационные контакты, а при высушивании вещество будет оседать на правильных гранях кристаллов. Увлажнение образцов должно вестись таким образом, чтобы полностью предотвратить вымывание гипса при растворении. При этом прочность на сжатие гипсовых кубиков ($2 \times 2 \times 2 \text{ см}^3$) после десятикратных попеременных увлажнений и высушиваний падала с 200 до 90 кг/см^2 .

Как известно, для кристаллизационных структур (гипс, цемент и др.) характерно различие в значениях прочности на одноосное сжатие и на растяжение. Это различие может объясняться тем, что при растяжении образца разрыв проходит по поверхности, соответствующей наиболее слабым связям. Такими местами в отсутствие текстуры, т. е. при вполне беспорядочном расположении кристалликов, оказываются контакты между ними, сами же кристаллики могут быть при этом и не поврежденными.

При одноосном же сжатии образца разрыв происходит в результате скалывания в плоскостях наибольших касательных напряжений. При этом должны быть преодолены прочности как самих кристалликов, так и контактов между ними. Поэтому прочность при сжатии оказывается всегда значительно выше, чем при растяжении.

Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Измайлова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, 107, 3 (1956); Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянова, Вестн. МГУ, № 2 (1954). ² П. П. Будников, Гипс, его исследование и применение, 1943. ³ Ю. М. Бутт, Г. М. Беркович, Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками, 1953. ⁴ О. В. Кунцевич, П. Е. Александров, В. Б. Ратинов и др., ДАН, 104, № 4 (1955). ⁵ В. В. Константинов, Вестн. АН КазССР, 12 (1953). ⁶ П. А. Ребиндер, Юбил. сборн., посвящен. 20-летию Великой Социалистической Октябрьской Революции, Изд. АН СССР, 1, 1947; Г. И. Логгинов, М. П. Элинзон, О природе ползучести полуводного гипса. Материалы и конструкции в современной архитектуре, № 2, 95, Изд. Акад. архит. СССР, 1948; П. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов, Вестн. АН СССР, № 10 (1951).

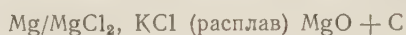
М. В. СМЕРНОВ и Л. Е. ИВАНОВСКИЙ
**РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ОКИСНО-УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОРИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 IV 1956)

В литературе ⁽¹⁾ имеется указание, что обратная эдс, при которой идет электролиз в хлоридной ванне с растворимым окисно-угольным анодом, равна 1,7—1,8 в. Она соответствует изменению свободной энергии реакции



при температуре электролиза. Следовательно ячейка



представляет равновесный гальванический элемент. Интересно было выяснить вопрос, обратимы ли окисно-угольные электроды, подобно металлическим, относительно соответствующих катионов, в расплавленном электролизе. С этой целью мы определяли равновесные потенциалы окисно-угольных электродов тория в хлоридных расплавах с разной концентрацией его ионов.

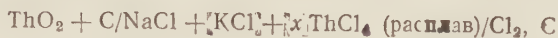
Очищенную окись тория нагревали, непрерывно перемешивая, с сахарным сиропом при 100—110° досуха. Из полученного порошка прессовали под давлением около 4000 кг/см² электроды цилиндрической формы. Их обжигали под слоем сажи. Мольное отношение углерода окиси у отдельных электродов менялось в довольно широких пределах, от 2 до 200.

Безводный хлорид тория получали хлорированием спрессованных из смеси окиси и углерода брикетов в токе хлора при 1000—1100°. Его очищали трехкратной возгонкой под разрежением порядка 0,1 мм рт. ст. при температуре, на 10—15° ниже точки плавления. Измерения проводили в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей определенное количество хлорида тория. Электролит готовили путем сплавления солей в атмосфере сухого хлористого водорода, который непрерывно продували через расплав. Перед измерениями ячейку с расплавленным электролитом эвакуировали до прекращения выделения газов из расплава.

Потенциалы окисно-угольных электродов измеряли относительно хлорного, а также свинцового электрода. Описание применяемого нами хлорного электрода дано в одной из работ ⁽²⁾. Особое внимание уделяли тому, чтобы исключить попадание хлора на окисно-угольный электрод. Для этого электрод помещали в кварцевую пробирку, разделяющую не только газовые пространства, но и электролит ячейки. Известно ⁽³⁾, что хлор растворяется в расплавленных хлоридах; поэтому небольшое отверстие на дне пробирки, в которой находился хлорный электрод, закрывали слоем крошки из измельченной массы окисно-угольных электродов. Как показали наши исследования, такая диафрагма весьма эффективно поглощает растворенный в расплаве хлор и препятствует тем самым его проникновению в отделение ячейки с окисно-угольным электродом. Хлор в ячейке с окисно-угольным электродом мог появиться также в результате обменного разложения хлоридного расплава под воздействием кислорода воздуха. Поэтому ячейки герметически закрывали и наполняли тщательно очищенным от следов кислорода

и влаги углекислым газом. Для достижения равновесного соотношения CO_2 и CO газ предварительно пропускали через трубки с сажей, нагретой до той же температуры, что и ячейка.

Все измерения проводили при 840° в ячейках из кварцевого стекла, помещенных в массивный металлический блок, который обогревался в печи с автоматическим регулированием температуры. В течение всего опыта она поддерживалась постоянной в пределах $\pm 0,8^\circ$. ЭДС ячейки:



измеряли при разных мольно-долевых концентрациях хлорида тория в расплаве ($x = 0,0105 - 2,87$ мол. % Th) высокоомным потенциометром

Во всех опытах потенциалы окисно-угольных электродов устанавливались медленно, причем поразному у отдельных электродов. Иногда для этого требовались выдержки до 5 час. В случае электродов, изготовленных из неочищенных материалов, вообще не удавалось получить воспроизводимых результатов. Даже спустя 4—6 час. после начала опыта потенциалы отдельных электродов расходились до 0,1 в. У электродов, приготовленных из очищенной окиси тория на основе сахара, как источника чистого углерода, наблюдалась хорошая сходимость величин потенциалов, независимо от соотношения в них количеств окиси и углерода. Это можно видеть на рис. 1, где показано, как устанавливались в одном и том же расплаве, содержащем 21,5 вес. % ThCl_4 , потенциалы четырех электродов, у которых мольное отношение углерода к окиси менялось примерно в 100 раз. Как видно, установившиеся величины потенциалов отдельных электродов расходятся не более, чем на $\pm 0,5$ мв, что лежит в пределах возможных ошибок опыта. Следовательно, величины установившихся потенциалов окисноугольных электродов не зависят от соотношения в них количеств окиси и углерода.

На рис. 2 представлены результаты измерений потенциалов окисноугольных электродов с разными весовыми соотношениями окиси и углерода в расплавах, содержащих различные концентрации ионов тория. График показывает, как меняется их потенциал с мольно-долевой концентрацией ионов тория в электролите. Здесь треугольниками обозначены экспериментальные точки, измеренные относительно свинцового электрода. Они пересчитаны на хлорный электрод сравнения в соответствии с тем, что при 840° потенциал свинцового электрода относительно хлорного равен $-1,385$ в. Кружками отмечены значения потенциалов, измеренные непосредственно по отношению к хлорному электроду.

Как видно, экспериментальные точки довольно близко располагаются по прямой, описываемой уравнением:

$$E = 0,813 + 0,056 \lg [\text{Th}^{4+}],$$

где $[\text{Th}^{4+}]$ — мольная доля тория в расплаве. Коэффициент перед логарифмом близок к величине $\frac{2,3 RT}{4F}$ (0,0553) в термодинамическом уравнении

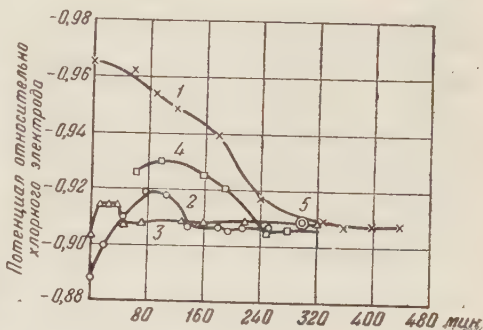


Рис. 1. Установление равновесных потенциалов окисно-угольных электродов тория в расплаве с 21,5 вес. % ThCl_4 при 840° . 1 — электрод с мольным отношением углерода к окиси, равным 2; 2 и 4 — электроды, у которых это отношение равно 20; 3 — электрод с мольным отношением углерода к окиси, равным 200

электродного потенциала: $E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \lg[\text{Th}^{4+}]$ при температуре опыта.

А это означает, что окисно-угольные электроды обратимы относительно ионов Th^{4+} , а расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов и тория, в которых мольная доля его ионов достигает величины $3 \cdot 10^{-2}$, ведут себя как идеальные растворы.

Нам не удалось измерить равновесные потенциалы окисно-угольных электродов в расплавах, содержащих выше 26 вес. % ThCl_4 , так как в концентрированных расплавах они разрушались, и тем быстрее, чем выше была концентрация хлорида тория. Исследованиями было установлено, что разрушение электродов вызвано образованием оксихлорида тория. Оно отсутствует в расплавах с малым содержанием хлорида тория и начинает заметным образом сказываться, когда расплавы содержат свыше 25 вес. % ThCl_4 .

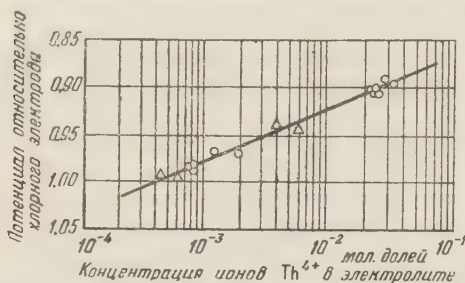
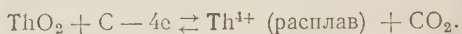


Рис. 2. Изотермы потенциалов окисно-угольных электродов тория при 840°

Интересно было также уточнить роль углекислого газа в процессе установления равновесного потенциала окисно-угольных электродов, который в самом общем виде можно было бы выразить реакцией:



Согласно этой реакции, при установлении равновесного потенциала на окисно-угольном электроде должно достигаться равновесие по кислороду между окисью,

углеродом и газовой фазой, содержащей CO_2 и CO . Активность кислорода в системе можно изменять через давление углекислого газа. Когда концентрация ионов тория в расплаве остается постоянной, величина равновесного потенциала окисно-угольных электродов должна меняться с давлением углекислого газа в ячейке согласно уравнению:

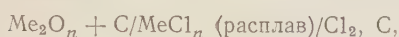
$$E = \text{const} + \frac{RT}{4F} \lg p_{\text{CO}_2}.$$

Были проведены исследования, которые подтвердили это предположение. Они сводились к измерению равновесных потенциалов окисно-угольных электродов в одном и том же электролите, но при разных давлениях углекислого газа в ячейке. Известно (⁴), что углерод может удерживать в хемосорбированном состоянии большие количества кислорода. Поэтому предназначенные для измерений электроды нагревали в течение 6—8 час. при 700° под разрежением порядка 10^{-2} мм рт. ст., непрерывно откачивая выделяющиеся газы (на 1 г электродной массы выделялось около 1,5 л CO_2 , приведенного к нормальным условиям). Затем их длительное время (50—70 час.) выдерживали при температуре 600° в медленном токе газовой смеси определенного состава из CO_2 и аргона, которые были предварительно очищены от следов кислорода и влаги. Это делали для того, чтобы между электродами и окружающей их газовой средой установилось равновесие по кислороду. Электроды быстро переносили в ячейки с заранее расплавленным электролитом одного состава и продолжали там омывать их теми же газовыми смесями до тех пор, пока электродные потенциалы не достигали постоянных величин.

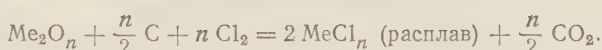
Результаты этих опытов представлены на рис. 3 в виде графика, показывающего зависимость равновесного потенциала окисно-угольных электродов от парциального давления углекислого газа. На нем отложены величины, измеренные в газовых смесях, в которых парциальное давление CO_2 было равно 0,002, 0,02 и 0,2 атм. и в чистом углекислом газе. Три последних точки хорошо ложатся по прямой, наклон которой равен 0,05 т. е. близок

к теоретическому ($\frac{2,3 RT}{4F} = 0,055$ при температуре опытов). При меньших парциальных давлениях углекислого газа электродный потенциал был очень неустойчив. По-видимому, нам не удалось достичь состояния равновесия между электродом и газовой средой.

Установление факта, что окисно-угольные электроды ведут себя подобно обратимым металлическим относительно катионов в расплавленных электролитах, открывает в электрохимии расплавленных солей новые возможности. Их можно использовать для изучения термодинамики ряда высокотемпературных реакций, в которых участвуют окислы металлов и углерод, наиболее надежным методом эдс. Так, эдс гальванических элементов, составленных из хлорного и окисно-угольного электродов в расплавленных хлоридах:

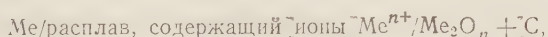


является непосредственной мерой изменения изобарного потенциала соответствующих реакций хлорирования:



Определяя зависимость эдс таких элементов от состава хлоридных расплавов, можно изучать термодинамику взаимодействия их компонентов. При этом особого внимания заслуживают окисно-угольные электроды щелочноземельных и других металлов, восстанавливающих в расплавах свои ионы обычных валентностей до низших. Они могут заменять металлические электроды, которые непригодны в силу вышесказанного обстоятельства для такого рода измерений.

Сочетая окисно-угольные электроды с металлическими, где это возможно сделать, мы получаем гальванические элементы:



эдс которых является непосредственной мерой изменения изобарного потенциала реакций восстановления соответствующих окислов углеродом до свободных металлов. Такие измерения могут представлять интерес для изучения термодинамики реакций с трудно восстанавливаемыми окислами, которые с углеродом дают не свободные металлы, а их карбиды или сложные системы: металл — кислород — углерод.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, 2, 1944, стр. 203.
- ² М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев, Л. Е. Ивановский, ЖПХ, 29, 744 (1955).
- ³ Н. Wartenberg, Zs. Elektrochem., 32, 331 (1926).
- ⁴ О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, 1950, ч. 1, стр. 131.

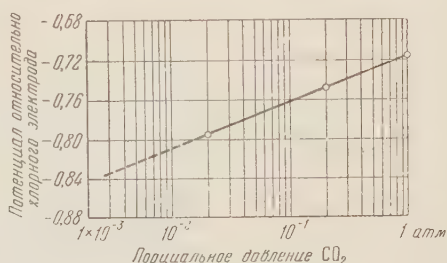


Рис. 3. Зависимость равновесного потенциала окисно-угольных электродов от парциального давления углекислого газа в ячейке

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ТАУБМАН и С. А. НИКИТИНА

**О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ ЧАСТИЦ ПЫЛИ
ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 VIII 1956)

Одной из особенностей процесса взаимодействия частиц твердых аэрозолей с поверхностью воды, лежащего в основе улавливания рудной и промышленной пыли при мокром бурении или при орошении витающей пыли, является трудная смачиваемость высокодисперсных частиц, не связанная с их молекулярной природой. Опыт показывает, что независимо от смачиваемости макроповерхностей пылевые частицы как предельно гидрофильного кварца или кварцсодержащих минералов, так и трудно смачиваемого каменного угля мало отличаются друг от друга по своей способности улавливаться водой *.

Это создает ряд трудностей для истолкования молекулярной картины взаимодействия твердых частиц и растворов смачивателей, повышающих пылеулавливающую способность воды при борьбе с силикозоопасной пылью⁽³⁾. Действительно, возникало своеобразное противоречие, заключающееся в том, что поскольку адсорбция на частицах и их гидрофилизация может произойти только после смачивания, т. е. при возникновении поверхности раздела твердое — жидкость, то, очевидно, оно должно было быть полным, но тогда влияние адсорбционных слоев не могло бы проявиться. Если же смачивание не произошло, то не менее очевидно, что адсорбция вообще не могла иметь места.

Отсюда логично было заключить, что действие смачивателей сводится не к гидрофилизации ими поверхности пылевых частиц, а только к изменению аэродинамических условий столкновения их с поверхностью воды^(1, 4) и что, элементарный акт захвата частиц водой связан не с втягиванием их внутрь водной фазы, а с прилипанием к ее поверхности, обратно тому, что происходит при минерализации пузырьков воздуха при флотации. Таким образом, предполагалось, что высокодисперсные частицы, вследствие своей повышенной сорбционной способности, гидрофобизированы адсорбционным слоем газов воздуха и что прилипание их осуществляется через этот слой, не вытесняемый с твердой поверхности раствором⁽¹⁾.

Однако нами было установлено, что влияние добавок поверхностно-активных веществ к воде не сводится только к увеличению числа столкновений, а вызывается, главным образом, непосредственным повышением смачиваемости пылинок, носящим специфический характер⁽⁵⁾. Вместе с тем, наши экспериментальные исследования пылеулавливающей способности растворов поверхностно-активных смачивателей и их поверхностной активности показали, что, рассматривая процесс взаимодействия частиц пыли с поверхностью жидкости, необходимо учитывать еще одну его особенность, заключающуюся в его динамическом характере, кратковременности соприкос-

* При этом следует иметь в виду, что речь идет о «сухой» пыли, в момент образования пришедшей в соприкосновение с воздухом, а не с водой, так как в обратном случае кварцевая пыль становится необратимо гидрофильной⁽¹⁾, очевидно, вследствие химической гидратации поверхности⁽²⁾.

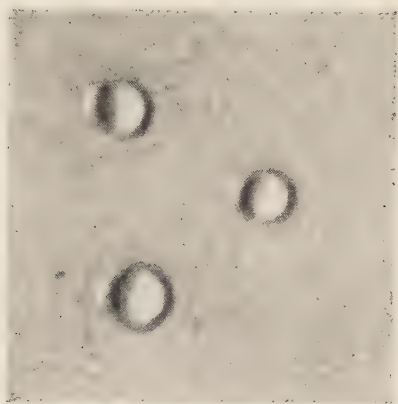


Рис. 1

новения частиц и поверхности воды. Поэтому, если вместо воды используются растворы поверхностно-активных веществ, то столь же кратковременным является и процесс образования их адсорбционных слоев на границе раздела жидкость — воздух, поскольку при орошении время формирования этих слоев определяется продолжительностью движения капли от отверстия форсунки до встречи с пылинкой, а при бурении — временем существования пузырька воздуха в пульпе (в котором взвешены пылинки) с момента его возникновения до разрушения (при коалесценции с другим пузырьком), когда нарушается адсорбционное равновесие в поверхностном слое жидкости.

В этих условиях особую роль приобретает кинетика формирования адсорбционных слоев смачивателей, определяющая возможность установления статических значений поверхностного натяжения, отвечающих адсорбционному равновесию в растворе данной концентрации. Между тем, нами было показано ⁽⁶⁾, что эта кинетика крайне замедлена, вследствие чего динамические, а не статические, всегда более высокие значения поверхностного натяжения растворов определяют их повышенную, по сравнению с водой, способность смачивать и улавливать частицы пыли. При малых же временах жизни адсорбционного слоя динамические поверхностные натяжения растворов могут оказаться весьма близкими к поверхностному натяжению чистой воды.

Из всего этого следует, что механизм, с помощью которого осуществляется взаимодействие адсорбционных слоев с поверхностью пылевых частиц, не может быть сведен к обычным закономерностям адсорбции из растворов, и связан с миграцией поверхностно-активных молекул по твердой поверхности без участия растворителя ⁽⁷⁾. При таком адсорбционном механизме отсутствует необходимость в смачивании частиц, которое бы предшествовало миграции и образованию адсорбционного слоя на твердой поверхности. Смачивающее действие при кратковременном соприкосновении будет обеспечено уже при образовании «линейного» адсорбционного слоя ⁽⁹⁾. Таким образом, элементарный акт взаимодействия частиц и капли раствора сводится к тому, что точечный контакт при их соприкосновении и перемещении адсорбционного слоя из жидкой фазы на твердую поверхность успевает развиться в контакт по площадке с образованием трехфазной границы раздела, т. е. периметра смачивания. Это и ведет к захвату частицы.

В случае капли воды столкновение ее с частицей может не завершиться таким соприкосновением, они расходятся и захват не осуществляется. Такого рода неполное улавливание высокодисперсных частиц ⁽⁵⁾ является результатом влияния резко выраженного гистерезиса смачивания ⁽¹⁰⁾, вызываемого неоднородностью отдельных участков поверхности пылинки ⁽¹¹⁾. Привлекать же для объяснения представление опрочно связанной с твердой поверхностью гидрофобизирующей ее газовой пленке, наличие которой позволяет образоваться адсорбционному слою смачивателя с нормальной ориентацией (полярными группами — в воду и углеводородными цепями — к частице), нет оснований, по крайней мере при обычных температурах.

Из полученных нами данных по пылеулавливанию следует, что смачивание кварца растворами поверхностно-активных веществ не сопровождается гидрофобизацией пылинок, которую необходимо было бы предположить как результат нормальной ориентации адсорбированных молекул на границе кварц — вода (полярными группами — к частице, цепями — в воду). Это видно из того, что такая гидрофобизация возникает только при хемоадсорбции. Известно, что прочное флотационное прилипание минеральных частиц к пузырькам воздуха происходит только при хемоадсорбционным взаимодействии поверхностно-активных молекул флотореагентов — собирателей с поверхностью частиц, при котором в отличие от обратимой адсорбции обеспечивается достаточно четкая нормальная ориентация, приводящая к резкой гидрофобизации частиц ^(10, 12). Очевидно, если аналогичным образом гидрофобизировать частицы пыли при помощи специальных поверхностно-

активных добавок, то смачиваемость их водой должна резко снизиться.

Опыты проводились таким образом, что гидрофобизация частиц происходила в процессе их улавливания каплями растворов, падающими в запыленном пространстве в специальном приборе (⁶). По измерениям мутности суспензий (M), образованных захваченными частицами, оценивалась сравнительная пылеулавливающая способность растворов по отношению к чистой воде ($E = M_p/M_n$).

Апатитовая пыль улавливалась растворами гептиловой кислоты и анион-активного мыла — сульфонола (цетилбензол — сульфоната натрия, $C_{16}H_{33}C_6H_4SO_3Na$) и кварцевая пыль — растворами катион-активного мыла — додециламинацетата ($C_{12}H_{25}NH \cdot COOCH_3$).

В обоих случаях, в отличие от действия обычных смачивателей, должно было происходить хемоадсорбционное взаимодействие с минеральными поверхностями с образованием прочно закрепленных адсорбционных слоев.

Результаты измерений величины E , характеризующей пылеулавливающую способность растворов, и их поверхностного натяжения (σ) приведены в табл. 1. Там же приводятся данные для случаев, в которых хемоадсорбционное взаимодействие явно отсутствует.

Таблица 1

Влияние на пылеулавливающее действие воды ($E_{H_2O} = 1$) добавок смачивающих и гидрофобизирующих поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активное вещество	Концентрация раствора в %	σ эрг/см ²	$(E - 1) \cdot 100\%$
--------------------------------	---------------------------	------------------------------	-----------------------

Апатитовая пыль

Октиловый спирт	0,045	37,5	114
Гептиловая кислота	0,05	52,7	—28
Сульфонол	0,1	44,3	—9
	0,5	33,2	—30

Кварцевая пыль

Октиловый спирт	0,045	37,5	121
Гептиловая кислота	0,1	44,3	60
Сульфонол	0,5	33,2	12
Додециламинацетат	0,01	66,0	—40
	0,025	56,1	—48

Как видно, гидрофобизация частиц действительно имеется и вызывает отрицательный эффект пылеулавливания (т. е. снижение по сравнению с действием чистой воды) в отличие от типичного смачивающего действия тех же веществ на тех же поверхностях, когда хемоадсорбционные ориентированные слои не образуются. Эти данные подтверждают также, что при взаимодействии поверхностно-активных веществ с пылинками адсорбционные слои мигрируют непосредственно по твердой поверхности, облегчая водной фазе ее смачивание.

Из этого следует, что капли раствора смачивателя улавливают те частицы, которые не улавливаются каплями воды при кратковременном соприкосновении вследствие сильно выраженного гистерезиса. Наоборот, при гидрофобизации поверхности частиц периметр смачивания не образуется на ней и в том случае, когда он мог бы образоваться с чистой водой.

Таким образом, только миграционный механизм образования адсорбционных слоев смачивателей на поверхности частиц пыли позволяет объяснить установленный нами экспериментально факт, что несмотря на сильно замедленную кинетику формирования их адсорбционных слоев, их взаимодействие успевает осуществиться. Это доказывается и следующим опытом: если на чистое стекло или кварц осторожно нанести слабый раствор додециламинацетата, то вследствие гидрофобизации поверхности на ней образуется капля с краевым углом $\theta > 90^\circ$. Если далее на ту же поверхность вне площади, занятой каплей, нанести чистую воду, то она покроет всю поверхность тонкой пленкой, которая, однако, не сольется с каплей: вокруг капли образуется узкий зазор (десятые доли миллиметра) по несмачиваемой водой поверхности, препятствующий слиянию двух объемов жидкости (см. рис. 1).

Образование этого зазора в таких условиях может быть вызвано только миграцией поверхностно-активных молекул по поверхности, в результате чего на ней образуется хемоадсорбционный слой.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Классен, В. М. Борисов, Горный журн., № 3, 25 (1949).
² R. K. Illeg, The Colloid chemistry of silica and silicates, 1955, 18. ³ Л. И. Базрон, Профилактика силикоза и антракоза при горных разработках, 1954. ⁴ С. С. Духин, В. И. Каганер, Горный журн., № 11, 51 (1954). ⁵ А. Б. Таубман, С. А. Никитина, ДАН, 110, № 4 (1956). ⁶ А. Б. Таубман, С. А. Никитина, Борьба с силикозом, Сборн. 2 (1955). ⁷ M. Volmer, P. Mahner, Zs. phys. Chem., 115, 239 (1925); V. Clapsee, Nature, 166, 275 (1950). ⁸ П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1, 1947, стр. 123. ⁹ Д. Л. Талмуд, С. Е. Бреслер, Поверхностные явления, 1934, стр. 64. ¹⁰ П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. М. Римская, А. Б. Таубман, Физико-химия флотационных процессов, 1933. ¹¹ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948. ¹² В. И. Классен, В. А. Мокроусов, Введение в теорию флотации, 1953.

Е. Б. БЕЛЬТЕНЕВ, А. И. ИСАКОВА, А. И. САВЧЕНКО и А. И. ШАЛИМОВ
**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ
СЕВЕРНОГО СИХОТЭ-АЛИНЯ**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 14 VI 1956)

В результате двухлетних геолого-съемочных работ была составлена геологическая карта центральной части Северного Сихотэ-Алиня в масштабе 1 : 200 000. Карта охватывает горно-таежный район в бассейнах рр. Хиванда, Бешеная, Яй, впадающих в Амур, и бассейны левых верхних притоков р. Тумнин (рр. Чичимар, Ларгасу, Эльга, Утуни), текущей в Татарский пролив.

Площадь изученной территории превышает 5000 км². Она сложена в различной степени дислоцированными и метаморфизованными терригенными, пирокластическими и эффузивными образованиями верхнемелового и палеогенового возраста, местами перекрытыми неоген-четвертичными базальтами и рыхлыми четвертичными отложениями. Стратифицированные образования прорваны интрузиями гранитоидов предсенонского, палеоценового и эоценового возраста. В центральной и юго-западной частях района преобладают верхнемеловые терригенные отложения на севере, северо-востоке и востоке — различные эффузивы и их пирокласты.

Стратиграфическая схема изученного района представлена в табл. 1.

В основании разреза залегает Ларгасинская свита сеноманского возраста (C₂lg), состоящая из четырех пачек различного литологического состава (снизу вверх):

1. Пачка алевролитоглинистых сланцев. Мощность около 700 м.
2. Пачка флиша с отчетливо проявленной ритмичностью. Мощность около 400 м.
3. Пачка алевролитов. В этой пачке была собрана фауна (табл. 1), которая по мнению В. Н. Верещагина, определявшего ее, может рассматриваться как сеноманская. Мощность 300 м.
4. Пачка тонко переслаивающихся песчаников и алевролитов с отдельными линзами и прослоями мелкогалечных конгломератов и седиментационных брекчий. Мощность около 300 м.

На отложениях Ларгасинской свиты с фиксируемым местами размывом, но без углового несогласия, залегает Удоминская свита (C₂ud) сеномантуронского возраста, состоящая из двух подсвит.

Нижняя подсвита (C₂ud') обладает довольно постоянным литологическим составом и почти повсеместно содержит углистые образования (прослой углисто-глинистых сланцев, растительный детрит, обломки каменного угля). В основании ее имеются прослой конгломератов, переходящих по простирацию в гравелиты и грубозернистые песчаники. Мощность этих прослоев 10—12 м. Выше преобладают алевролиты и мелкозернистые песчаники с отдельными линзами мелкогалечных конгломератов и прослоями углисто-глинистых сланцев. В верхних горизонтах появляются узорчатые (туфогенные) песчаники. Остатки флоры (табл. 1) были обнаружены в бассейне р. Утуни

Таблица 1

Стратиграфическая схема центральной части Северного Сихотэ-Алиня

Система	Отдел		Ярус	Индекс	Краткая характеристика выделенных стратифицированных подразделений	Мошн. в м	Органические остатки и данные абсолютного возраста
Четвертичная	Соврем.			Q ₄	Галечники, пески, суглинки, глины, торфяники		Пыльца современного отдела
	Верхний			Q ₃	Аллювиальные отложения второй и третьей надпойменных террас. Галечники, пески, суглинки. Отложения аллювиально-делювиальных равнин. Щебнистые суглинки, комковатые глины, галечники	13—15 более 20	Пыльца верхнего отдела
	Нижний			βN—Q ₁	Плиоцен — нижний отдел четвертичной системы нерасчлененные. Покровы оливиновых базальтов	150	
Третичная	Неоген	Плиоцен					
	Палеоген	Эоцен		βPg ₂ kz	Кузнецовская свита. Андезит-базальты, базальты, андезиты, туфы андезитов, долериты	400	Флора среднего эоцена
				λPg ₂	Толща кислых эффузивов эоцена. Плагиопорфиры, кварцевые порфиры, туфы, туфолавы кварцевых порфиров	150	
		Палеоцен		αPg ₁ sm	Самаргинская свита. Андезиты, дациты, туфы и туфолавы андезитов и дацитов	600	
Меловая	Верхнемеловой		Датский	πCr ₂ d	Датский ярус. Фельзиты, фельзит-порфиры, кварцевые порфиры, их туфы и туфолавы, туфогенные песчаники	200	
			Сенонский	μCr ₂ sp	Сенонский ярус. Порфири-ты, туфы порфиритов, линзы кремнистых сланцев	500	Обломки древесины: <i>Taxodioxylon Harlig et Gothan</i> . Абсолютный возраст порфиритов 90 млн. лет
			Туронский	Cr ₂ ud ²	Удоминская свита (Cr ₂ ud): а) Верхняя подсвита. Узорчатые, полимиктовые и туфогенные песчаники с мало мощными прослоями алевролита-глинистых сланцев	1700	<i>Trigonia</i> cf. <i>pocilliformis</i> Jok. var. <i>sachalinensis</i> Iabe et Nagao, <i>Trigonia</i> sp. nov., <i>Liostrea</i> sp. <i>Modiola</i> (?) sp. indet. (aff. <i>Modiola turkestanensis</i> L. Rom.), <i>Turritella</i> sp.
				Cr ₂ ud'	в) Нижняя подсвита. Алевролиты, песчаники, углито-глинистые сланцы, линзы и прослои мелкогалечных конгломератов	750	<i>Gleichenia zippei</i> (Corda) Heer., <i>Asplenium</i> sp. cf. <i>A. dicksonianum</i> Heer.
			Сеноманский	Cr ₂ lg	Ларгасинская свита. Алевролита-глинистые сланцы, флиш, алевролиты, отдельные прослои мелкозернистых песчаников	более 1500	<i>Lima</i> sp. a, <i>Lima</i> sp. b, <i>Inoceramus interruptus</i> Smidt, <i>In. ex gr. Concentricus</i> Park. var. <i>nipponica</i> Nagao et Mat., <i>In. sp. nov.</i>

в верхней половине разреза подсвита и по заключению А. И. Борсук определяют сеноман-туронский возраст отложений.

Верхняя подсвита (Sr_2ud^2), завершающая нормально-осадочную часть разреза района, залегает согласно на нижней подсвите и связана с ней постепенным переходом. В отличие от более древних образований эта подсвита характеризуется чрезвычайной изменчивостью литологического состава. Ее слагают различные песчаники (полимиктовые, туфогенные), кроме того встречаются туфы порфиритов и алевролиты.

Возраст подсвита определяется В. Н. Верещагиным как туронский на основании фауны пелеципод (*Trigonia* cf. *rosiiformis* Jok. var. *sachalinensis* Jabe et Nagao, *Trigonia* sp. nov.), собранной в тонкозернистых песчаниках в нижних горизонтах подсвита в бассейне р. Утун.

Туфы порфиритов, появляющиеся в верхах разреза подсвита, являются предвестниками грандиозной магматической деятельности, развернувшейся в Северном Сихотэ-Алине в конце верхнего мела и продолжавшейся с небольшими перерывами до нижнечетвертичного времени включительно.

Сенонские образования представлены порфиритами и их туфами, залегающими со структурным несогласием на всех более древних осадочных отложениях. Порфириты и туфы сенона развиты главным образом в северной и центральной частях района, где они образуют сравнительно простые симметричные складки, резко отличающиеся по морфологии от сложных, местами опрокинутых на юго-восток складок более древних отложений.

Излияние порфиритов и накопление туфов началось, повидимому, в водной среде. На это указывает присутствие среди туфов, слагающих нижнюю часть разреза, маломощных линз и прослоев кремнисто-глинистых сланцев с неопределимыми органическими остатками. В основании разреза преобладают туфы и лавобрекчии, выше залегают порфириты (плагноклазовые, роговообманковые, пироксеновые и кварц-содержащие), затем снова появляются туфы, переходящие в лавобрекчии, последние перекрыты плотными порфиритами.

Неоднократно происходившие извержения сенонского времени по-видимому принадлежали к трещинно-центральному типу и сопровождались перриодическими взрывами с выносами пирокластического материала, который теперь образует прослои, разделяющие отдельные лавовые потоки и покровы.

Абсолютный возраст порфиритов, определенный аргоновым методом Н. И. Полевой, близок к 90 млн. лет, что соответствует сенону.

Небольшие участки исследованного района сложены кислыми эффузивами (фельзиты, фельзит-порфиры, кварцевые порфиры) и их пирокластами, которые мы относим к датскому ярусу. Они залегают на размытой поверхности более древних образований, до сенонских порфиритов включительно, и несогласно перекрыты эффузивами Самаргинской свиты ($\alpha\text{Pg}_1\text{sp}$). Вместе с порфиритами сенона кислые эффузивы прорваны предпалеоценовыми гранитоидами.

Эффузивы и туфы Самаргинской свиты развиты в северной и восточной частях района. Они занимают значительные площади и образуют структуры пологих изгибов, повидимому, нескладчатого характера. Вместе с вышележащей толщей кислых эффузивов они прорваны небольшими трещинными интрузиями эоценовых гранитоидов. В составе свиты преобладают андезиты и дациты, в несколько меньшем количестве встречаются их туфы и туфолавы. В низах свиты среди туфов отмечены прослои туфогенных песчаников и туфоконгломератов. Параллелизовать частные разрезы Самаргинской свиты, как правило, не удастся. По-видимому, ее формирование происходило за счет деятельности многих вулканических центров, каждый из которых характеризовался эффузивными и пирокластическими продуктами несколько иного состава и различной последовательностью их накопления.

Рядом исследователей Дальнего Востока (В. А. Ярмолюк и др.) был доказан палеоценовый возраст Самаргинской свиты.

Толща кислых эффузивов (плагиопорфиры, кварцевые порфиры, их туфы и туфолавы) занимает стратиграфическое положение между Самаргинской (αPg_{1sm}) и Кузнецовской ($\beta Pg_2 kz$) свиты и имеет незначительное распространение в исследованном районе (бассейн р. Яй).

Кузнецовская свита базальтов, андезито-базальтов, андезитов и их туфов также имеет ограниченное распространение и развита главным образом на крайнем северо-западе и на юго-востоке района. Породы этой свиты несогласно перекрывают все более древние осадочные, туфо-эффузивные и интрузивные образования. В низах свиты преобладают туфы андезито-базальтов, выше залегают базальтовые туфолавы, в верхних горизонтах присутствуют главным образом базальты, андезито-базальты, долериты.

В 1955 г. в 40 км к востоку от описываемого района в прослоях туфогенных печаников в низах Кузнецовской свиты Е. Т. Михайлиной была обнаружена обильная флора среднего эоцена.

Наиболее молодыми эффузивными образованиями являются оливинные платобазальты, развитые в виде небольших пятен в южной части района.

Рыхлые четвертичные отложения представлены осадками надпойменных террас (alQ_3) и аллювиально-делювиальных равнин ($al + dQ_3$) верхнего отдела, а также современными аллювиальными отложениями поймы и делювиальными плащами на склонах.

Всесоюзный научн.-исследовательский
геологический институт

Поступило
30 V 1956

Г. И. ГОРЕЦКИЙ

О ВОЗРАСТЕ ДРЕВНИХ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ СВИТ АНТРОПОГЕНА, ПОГРЕБЕННЫХ В ДОЛИНАХ ВОЛГИ И КАМЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 23 IV 1956)

В геологической литературе широко известна хазарская аллювиальная свита антропогена, погребенная в доледниковых переуглублениях Пра-Волги, Пра-Камы, Пра-Дона и других великих пра-рек Русской равнины, перекрытая на Дону и Каме мореной максимального днепровского оледенения. Исследованиями многих советских ученых было установлено, что эта древняя аллювиальная свита формировалась в течение длительной окско-днепровской («миндель-рисской»), лихвинской межледниковой эпохи, главным образом во второй ее половине.

В последние годы, благодаря проведению обширных инженерно-геологических изысканий, в долинах Волги и Камы было обнаружено еще две древних аллювиальных свиты, возраст которых оставался не определенным.

Средняя погребенная аллювиальная свита, перекрытая хазарским аллювием, прослежена на протяжении свыше 2000 км в долинах рек Белой, Камы и Волги. Эта свита опущена на 30—50 м ниже уреза воды и достигает преобладающей мощности 15—25 м, при максимальной 40—45 м.

Нижняя погребенная аллювиальная свита вскрыта в долине Волги ниже города Сталинграда; она погружена ниже уреза воды в реке Волге до 70—100 м, имея сохранившуюся от размыва мощность 20—40 м.

Средняя и нижняя погребенные аллювиальные свиты, как и верхняя, хазарская свита, сложены нормальным аллювием равнинных рек, в котором представлены все основные фации аллювия: размыва русла, стариц, реже—разлива (эта фация часто оказывается уничтоженной последующей эрозией).

Мощность базального горизонта аллювия средней погребенной свиты постепенно уменьшается от 4—8 м у Пра-Камы и средней Пра-Волги до 0,1—0,5 м в низовьях Пра-Волги, с соответствующим уменьшением содержания в нем гравийно-галечного материала от 60—80% до 5—10%.

Размер галек мельчает в дистальном направлении, но даже в устьевой части Пра-Волги еще встречаются крупные гальки и мелкие валунчики до 8—15 см в диаметре. В петрографическом составе галек резко преобладают местные породы. Следовательно, эрозионная активность Пра-Волги при формировании средней погребенной свиты аллювия была высокой даже в низовьях пра-реки.

Во всех свитах погребенного аллювия встречается пресноводная фауна, к которой в самых низовьях пра-рек примешивается в значительном количестве переохлажденная морская фауна. Но возраст аллювия по составу пресноводной конхилиофауны антропогена определить нельзя.

До-хазарский возраст средней и нижней свит погребенного аллювия очевиден, так как они перекрыты хазарским аллювием. До-хазарский возраст средней аллювиальной свиты подтверждается и данными о составе

изредка встречающейся фауны млекопитающих. В низовьях Пра-Волги у с. Никольского, в отложениях фации стариц средней погребенной свиты аллювия, к которым относятся также сингимские и козожские слои, П. А. Православлевым были найдены кости *Elephas meridionaloides* (sb. sp. n.) и *Rhinoceros etruscus*? L. (определение В. И. Громовой), характерные для тираспольского фаунистического комплекса, выделенного В. И. Громовым (более древнего, чем хазарский комплекс). Но в старицком аллювии средней погребенной свиты у г. Набережные Челны на р. Каме были найдены костные остатки *Cervus elaphus* L. (определение Э. А. Вангенгейм), что не позволяет опускать возрастную границу этой свиты ниже конца окской («миндельской») ледниковой эпохи.

Палеокарпологические исследования средней погребенной аллювиальной свиты, произведенные П. А. Никитиным, П. И. Дорофеевым и М. Г. Кипиани,

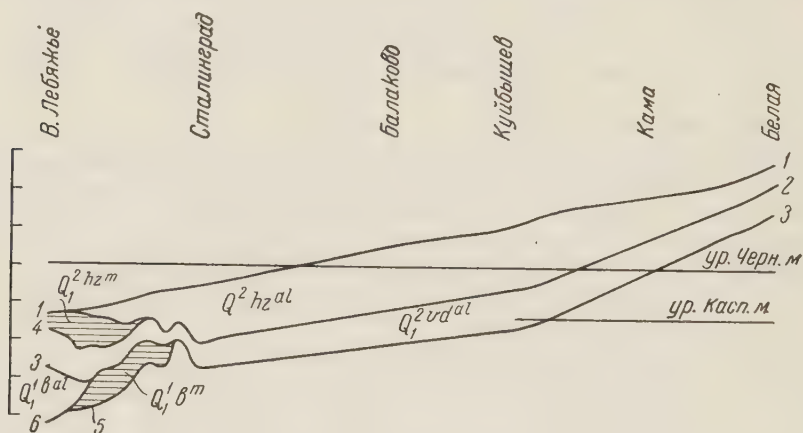


Рис. 1. Схема залегания погребенных аллювиальных свит хазарской, венедской и бакинской и соотношений их с морскими осадками бакинской и хазарской трансгрессий. 1 — урез воды рек Волги и Камы, 2 — постель хазарской аллювиальной свиты, 3 — постель венедской аллювиальной свиты, 4 — постель хазарских морских отложений, 5 — постель бакинских морских отложений, 6 — постель бакинской аллювиальной свиты

показали, что по содержанию экзотов (растений, ныне чуждых данной местности) эта свита древнее хазарского аллювия (15—20% экзотов против 5—10%). Но в этой аллювиальной свите, как и в хазарском аллювии, семенные флоры содержат холодолюбивые растения: *Betula nana* L., *B. humilis* Schr., *Picea* sp., *Selaginella selaginoides* Lk.

Признаки похолодания отмечаются для эпохи формирования средней свиты аллювия и по данным спорово-пыльцевых исследований Е. Н. Анановой и Л. С. Короткевич. В бассейне Н. Камы была распространена темнохвойная тайга с участками лесостепи; пыльца теплолюбивых растений отсутствует или встречается единичными зернами; состав травянистых растений бедный, господствуют полыни или лебедовые; пыльца носит признаки угнетенности; произрастают *Betula nana* и *Selaginella selaginoides*.

Соотношение погребенных аллювиальных свит между собой и с осадками морских трансгрессий изображено на рис. 1. Нижняя аллювиальная свита врезается в бакинские морские отложения; верхняя — в хазарские морские осадки и в аллювий средней свиты; средняя — в бакинские морские отложения и в аллювий нижней свиты. Формирование аллювиальных погребенных свит относилось к фазам регрессий: верхней — к регрессии хазарского морского бассейна, нижней — бакинского бассейна, средней — повидимому, урунджикского бассейна.

Аллювиальные погребенные свиты можно именовать по названиям регрессирующих морских бассейнов; верхнюю — хазарской, среднюю — урунджикской, нижнюю — бакинской. Но, так как соотношение средней свиты с урунджикским бассейном достоверно еще не прослежено, эту свиту можно называть венедской, по имени древнейшего автохтонного населения восточной Европы — венедов (славян).

Таким образом, возраст древних аллювиальных свит антропогена, погребенных в долинах Волги и Камы, приравнивается к возрасту регрессивных фаз бакинской, урунджикской и хазарской морских трансгрессий.

Поступило
13 IV 1956

В. С. МАЛЯВКИНА и Е. А. КАРЕВА

К ВОПРОСУ О СТРАТИГРАФИИ ЧЕЛЯБИНСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 15 VI 1956)

Возраст челябинской угленосной толщи был впервые определен Г. Д. Романовским, отнесшим ее к пермской системе с указанием, однако, близости растительных форм к триасу. А. П. Карпинский⁽¹⁾ по остаткам флоры установил рэт-лейасовый возраст угленосной толщи, подтвержденный исследованиями А. Н. Криштофовича и В. Д. Принады⁽²⁾. В. Д. Принада в результате дальнейшего изучения флоры пришел к выводу (1939 г.), что та толща, из которой им были определены растительные остатки, несомненно триасовая и даже, возможно, кейперская. В 1937 г. С. В. Горюнов, отрицая возможность выделения в Челябинской толще свит, имеющих стратиграфическое значение, объяснил все ее многообразие фациальными изменениями. Г. Ф. Крашенинников подразделил угленосную толщу на две свиты, в каждой из которых он объединил разновозрастные отложения.

Изучение новыми методами большого материала, собранного на площади работ трестов «Уралвостуглегеология» и «Тюмень нефтегеология», от г. Копейска на севере до ст. Кичигино на юге указывает, что многообразие состава толщи одними фациальными изменениями не может быть объяснено; не удовлетворяет этому также и двучленное деление толщи. До настоящего момента спорово-пыльцевой анализ в комплексе с петрографическими исследованиями в целях стратиграфического расчленения толщи почти не применялся*. Результаты обработки В. С. Малявкиной (спорово-пыльцевой анализ) и Е. А. Каревой (полевая геология района и петрографический анализ) нового материала, полученного в течение последних двух лет, указывают на разновозрастность угленосных отложений Челябинского бассейна и приводят к выводу о возможности их расчленения.

Наиболее древние отложения встречены в скважине Р-1, пробуренной трестом «Тюменьнефтегеология» близ южной окраины г. Копейска. В забое скважины на глубине 1996 м вскрыты метаморфические сланцы палеозоя, выше которых наблюдается следующий разрез:

Глубина 1974—1996 м. Конгломераты с обломками метаморфических пород, сцементированными глинисто-песчаным ожелезненным материалом. Мощность 22 м.

На них, в интервале 977—1974 м, залегает эффузивно-осадочная толща.

Глубина 1419—1974 м. Базальты, гиадобазальты и их туфы. Эффузивные породы обладают микропорфировой структурой с интерсертальной и гиалопилитовой структурами основной массы. Текстура миндалекаменная, брекчиевидная, реже плотная. Порфиновые вкрапленники представлены длиннопризматическими кристаллами андезита-лабрадора. В стекловатой массе присутствуют микролиты плагиоклаза. Оливин и титан-авгит обычно

* В 1938 г. такая работа была начата Н. А. Иванчин-Писаревой и Г. Ф. Крашенинниковым, но не завершена.

замещаются вторичными минералами. Миндалины выполнены аргонитом, кальцитом, халцедоном, хлоритом и битумом.

Глубина 977—1419 м. Переслаивание базальтов, гиаобазальтов с терригенными отложениями, образующими пять пачек. Конгломераты содержат обломки метаморфических пород, реже — базальтов. Песчаники и алевролиты состоят из обломков метаморфических сланцев, кварца, кислого плагиоклаза, редко — андезин-лабрадора. В некоторых прослоях присутствует туфогенный материал. Для тяжелой фракции характерны циркон 42—67% и титансодержащие минералы 15—40%. Присутствуют магнетит, ильменит, рутил, турмалин, гранат, анатаз, диопсид, обыкновенная роговая обманка, эпидот. Аргиллиты алевроитовые с растительным детритом, с редкими чешуйками рыб. Спорово-пыльцевой комплекс, обнаруженный в нескольких образцах в интервале 1300—1363 м, состоит из следующих характерных форм: *Noeggerathiopsisites*(?) *rugulifer* Luber*, *Abietipites permicus* sp. n., *Ginkgocycadophytes tunguskensis* (Luber) Samosl., *Pemphygaletes lepidus* Luber, *Latella proluxa* (Luber) Mal., *Azonotrilites asperatus* Luber, *Zonotrilites practextus* Luber. Некоторые из них являются общими с описанными А. А. Любер формами из угленосных толщ Кузнецкого бассейна (кольчугинская свита) Кендерлыкского месторождения Казахстана, некоторых районов Тунгусского бассейна и месторождений р. Печоры и Чердынского Приуралья и указывают на пермский возраст осадков. Сопоставление отметок глубин залегания кровли и подошвы эффузивно-осадочной толщи, вскрытой кроме Р-1 еще в двух соседних роторных скважинах, указывает, что отложения падают на запад под углом 35—40°. Мощность эффузивно-осадочной толщи 915 м. Эффузивно-осадочная толща по типу базальтов и присутствию осадочных пород сходна с толщами, вскрытыми в восточном борту и северной части бассейна, в Назаровской депрессии (6), расположенной в 25 м к востоку и, как нам представляется на основании сходства литологического и спорово-пыльцевого состава, отчасти соответствует эффузивно-осадочной пермо—триасовой толще Кушмуруна (4) и пермской—Тюмени (А. В. Хабков). На эффузивно-осадочной толще залегает челябинская угленосная толща.

Глубина 600—977 м. Туфогенная свита состоит из чередования туфоконгломератов, туфогенных песчаников и алевролитов. Пирокластический материал представлен обломками базальта, стекла и андезин-лабрадора; терригенный — обломками метаморфических пород, базальта, кварца, кислого плагиоклаза. Цемент глинисто-хлоритовый. в нижней части иногда встречается хлоритизированное стекло. Пирокластический материал преобладает в нижней части свиты; в частности, легкая фракция туфогенных песчаников и алевролитов на 85—95% состоит из андезин-лабрадора; кверху количество его плавно уменьшается и большое значение получают обломки метаморфических пород и кварца. Для тяжелой фракции характерно высокое содержание магнетита и ильменита и присутствие до 3—6% пироксена. Встречаются: гранат, циркон, турмалин, рутил, анатаз, брукит, обыкновенная роговая обманка, эпидот, сфен, слюды. Мощность 410 м.

Глубина 300—600 м. Глинисто-алевролитовая свита в нижней части состоит из глинисто-алевролитовых пород с полосчатой текстурой, обусловленной послойной сидеритизацией. В верхней части содержится до 2—3 прослоев угля. В подчиненном количестве присутствуют мелкозернистые полимиктовые песчаники. Легкая фракция слагается обломками кварца, метаморфических пород и кислого плагиоклаза. Содержание андезин-лабрадора не превышает 10—12% и кверху исчезает. В тяжелой фракции повышается содержание коричневого граната 2—3% и рутила 2—2,5%. Мощность 540 м.

Комплекс спор и пыльцы представлен следующими характерными формами: *Archaeopodocarpus elongatus* sp. n. (sp. ind.), *Lebachia sibirica* sp. n. (sp. ind.), *Oblatinella lebachiiiformis* sp. n., *Oblatinella arcuata* Mal.,

* Syn. *Libumella rugulifera* Luber, *Cordaitina rugulifera* (Luber) Sanoil.

O. vilgaris Mal., *Latella lebachiiiformis* sp. n., *Orbellaria punctata* Mal., *Colliculina glabrescens* Mal. Этот комплекс характерен для нижнего триаса и обнаруживает сходство с комплексом спор и пыльцы верхнего горизонта нижнего триаса Джаксыма на западном склоне Урала.

Выше залегает камышинская песчано-галечниковая свита, нижняя часть которой вскрыта в скв. №№ 864 и 866, находящихся в 4—5 км на юг от скв. Р-1. Конгломераты состоят из галек базальтов и метаморфических пород, сцементированных глинисто-песчаным материалом. Полимиктовые плохо отсортированные песчаники и алевролиты содержат в легкой фракции до 30—40% андезин-лабрадора. Цемент глинистый и глинисто-хлоритовый.

Верхняя часть челябинской толщи изучалась в Коркинском карьере, расположенном в 20 км к юго-западу от скв. Р-1 от II нижнего угольного пласта до границы с верхним мелом.

Разрез представлен угленосными отложениями, смятыми в брахисинклиналиную складку. В нижней части преобладают тонкозернистые терригенные образования с промышленными пластами угля; в верхней — песчано-глинистые породы. Легкая фракция песчаников состоит из обломков кварца, кислого плагиоклаза и метаморфических пород. Андезин-лабрадор отсутствует. Для тяжелой фракции характерны: циркон 15—29%, коричневый гранат от 5—12% до 33%, титансодержащие минералы 4—9%. Присутствуют магнетит, ильменит, циркон, гранат, бесцветный рутил, турмалин, эпидот, апатит, сфен, анатаз, слюды, хлорит. Аутигенные минералы: пирит, кальцит, сидерит, анкерит, гидроокислы железа, лейкоксен.

Комплекс спор и пыльцы Коркинского карьера отличается от такового глинисто-алевритовой свиты, вскрытой в скв. Р-1 камышинской площади, появлением верхнетриасовых форм: *Dipterella oblatinoides* Mal., *Haploaliferina orbiculariiformis* Mal., *Oblatinella lebachiiiformis*, *Pododipterella tricocea* f. *parvipteris* Mal., *Bennetti aeacuminella reticulata* Mal., *Ginkgo-tectina punctata* Mal., *Bracteolina rotunda* Mal., *Bracteolina proteae* Mal., *Cyclina punctata* Mal., *Sphaerina parvispinellata* Mal и др., на основании которых возраст угленосной толщи карьера устанавливается как кейпер-эрт.

Кроме вышеописанных разрезов, челябинская угленосная толща была изучена в профиле, пересекающем бассейн от восточного борта до центральной части на широте озера Большой Сарыкуль, т. е. в 40 км южнее скв. Р-1. Здесь на палеозойских отложениях с разрывом залегает глинисто-алевритовая толща (восточная угленосная непродуктивная полоса), спорово-пыльцевой комплекс которой дает возможность сопоставить ее с глинисто-алевритовой свитой, вскрытой в скв. Р-1 в интервале 300—600 м. Вышерасположенные грубообломочные отложения (восточная непродуктивная полоса) характеризуются присутствием галек базальта, высоким содержанием рудных минералов — 98—99% и андезин-лабрадора — 87—90%. Стратиграфическое положение и литологический состав позволяют сопоставить грубообломочную толщу с отложениями камышинской свиты, вскрытыми в скв. №№ 864 и 866. Свиты падают в основном на запад под углом от 25 до 50°.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт

Поступило
5 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. П. Карпинский, Собр. соч., 1, 1939, стр. 391. ² Г. Ф. Крашенинников, Тр. Всес. инст. минер. сырья, в. 152 (1939). ³ А. Н. Криштофович, В. Д. Принада, Тр. Всес. геол.-развед. объед., в. 346 (1933). ⁴ А. П. Сигов, ДАН, 95, № 3 (1954). ⁵ З. И. Ситникова ДАН, 98, № 6 (1954).

А. С. МАХНАЧ

СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ СХЕМА ДРЕВНЕГО ПАЛЕОЗОЯ БЕЛОРУССИИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 V 1956)

Древнепалеозойские отложения на территории Белоруссии распространены почти повсеместно, за исключением восточных районов Припятского прогиба и наиболее высоко приподнятых участков допалеозойского кристаллического фундамента. Мощности их значительны и часто превышают 300—500 м, доходя иногда до 600—800 м (Городок, Орша). В составе древнего палеозоя Белоруссии выделяются: эокембрий (рифей), кембрийская, ордовикская и силурийская системы.

К эокембрию относится мощная серия отложений, залегающая на кристаллическом фундаменте и перекрываемая балтийским комплексом нижнего кембрия. Эокембрий подразделяется на две части нижний эокембрий и верхний эокембрий. Нижнюю часть мы называем древнейшим осадочным (Белорусским) комплексом (^{3, 5}), а за верхней считаем возможным сохранить получивший в последние годы широкое распространение термин «валдайский» комплекс (^{7, 10-12}). На Волыни, в южной и частично центральной части Белоруссии в верхнем эокембрии довольно четко выделяются эффузивные и туфогенно-осадочные образования, имеющие значение маркирующих горизонтов.

В западной части Русской платформы область распространения древнейшего осадочного комплекса протягивается в виде сравнительно широкой полосы субмеридионального направления через территорию Волыни (гг. Хмельницкий, Рознь, Сарны), Белоруссии (Пинск, Минск, Орша, Городок) и уходит на северо-восток Русской платформы. По литологическим особенностям в древнейшем осадочном комплексе выделяются две свиты, возможно фациально замещающие одна другую: Оршанская и Пинская («подэффузивная»).

Оршанская свита распространена в восточной и центральной частях Белоруссии (Минск, Орша, Городок) и, повидимому, в смежных районах РСФСР, достигает мощности в 100—500 м и представлена в основном кирпично-красными и розовыми кварцевыми песчаниками от рыхлых (Минск, Смилевичи) до очень крепко сцементированных, кварцитовидных (Орша).

Пинская свита широко распространена в южной части Белоруссии (Пинск, Старобин и др.) и на Волыни (¹³⁻¹⁵), имеет мощность до 400—600 м и представлена преимущественно красноцветными кварцево-полевошпатовыми мелкозернистыми песчаниками и алевролитами, с редкими прослоями глин.

Характерными минералами тяжелой фракции древнейшего осадочного комплекса Белоруссии являются циркон и турмалин при незначительном содержании граната, весьма характерного для валдайского комплекса.

Древнейший осадочный комплекс Белоруссии и Волыни является стратиграфическим аналогом сердобского комплекса Пачелмского прогиба, каратавской серии Урала и серого спаргмита Норвегии.

Отложения валдайского комплекса, включающие гдовские и ламинаритовые слои, широко распространены на территории Белоруссии.

Гдовские слои южной и центральной частей Белоруссии по литологическим особенностям подразделяются на две свиты: нижнюю (эффузивную и туфогенно-осадочную) и верхнюю — нормально-осадочную (надэффузив-

ную). В северной части Белоруссии гдовские слои сложены полностью нормально-осадочным терригенным материалом.

В состав эффузивной и туфогенно-осадочной свиты входят как собственно эффузивные породы, так и подстилающие, а в некоторых районах и покрывающие их туфогенно-осадочные образования (^{2, 5, 8, 9, 13-15}).

Эффузивные породы вскрыты многими скважинами в юго-западной части Белоруссии, где только пройденная их мощность превышает 100 м. Основными типами пород среди эффузивов являются палеобазальты, реже встречаются спилиты, вулканические туфы и нераскристаллизованная лава. По петрографическому составу и условиям залегания эффузивные породы юго-западной части Белоруссии близки к соответствующим породам бассейна Горыни (УССР).

Эффузивно-осадочные образования, представленные в основном туфогенными песчаниками и алевролитами с прослоями туффитов и туфов, имеют мощность до 100—140 м и прослеживаются на большой площади южной и центральной Белоруссии от Бреста — Кобрин до Минска — Смилевичей.

В северной половине Белоруссии стратиграфическим аналогом эффузивной и туфогенно-осадочной свиты являются нормально-осадочные образования нижней части валдайского комплекса (первый крупный цикл осадконакопления).

Верхняя часть гдовских слоев на территории Белоруссии повсеместно сложена нормально-осадочными породами (разнозернистыми кварцево-полевошпатовыми песчаниками с прослоями глин, алевролитов, гравелитов и конгломератов): в южной и центральной части это надэффузивная толща, на севере — ее стратиграфические аналоги (второй крупный цикл осадконакопления валдайского комплекса).

Характерными минералами тяжелой фракции гдовских слоев являются циркон и гранат; турмалин же, весьма характерный для древнейшего осадочного комплекса, здесь встречается изредка.

Слои ляминаритовых глин распространены на территории Белоруссии в центральной, северной и юго-западной частях, наибольшей мощности достигают они в районе Орши и Городка (170—270 м), сложены преимущественно глинами зеленовато-серыми, изредка красноватыми, с линзами и линзовидными прослоями песчаника и алевролита, с гнездами сидерита, выделениями пирита, пленками *Laminarites*. Основным породообразующим минералом глин из ляминаритовых слоев, так же как и гдовских, является гидрослюда со значительной примесью бейделлита. В ряде образцов встречается каолинит. По простирацию ляминаритовые слои переходят в верхнюю часть гдовских.

Отложения валдайского комплекса Белоруссии и других районов Русской платформы близки между собой. Они являются стратиграфическим аналогом красного спарагмита Мельв Финмаркена (северная Норвегия).

На эокембрии трансгрессивно залегают палеонтологически охарактеризованные отложения балтийского комплекса нижнего кембрия, включающие слои надляминаритовых песчаников и «синих» глин. Развивы они, так же как и залегающие выше отложения среднего кембрия, ордовика и силура, в северо-западных и юго-западных частях Белоруссии. Нижняя граница балтийского комплекса отчетливо намечается подошвой надляминаритовых песчаников, верхняя — железисто-каолининовой корой выветривания.

Надляминаритовые слои представлены обычно песчаниками серыми, разнозернистыми, кварцево-полевошпатовыми, с глауконитом, с глинистым и карбонатным цементом, с прослоями глин и алевролитов.

«Синие» глины на территории Белоруссии сложены в основном глинами зеленовато-серыми, изредка пестроцветными, с прослоями алевролита и песчаника, с глауконитом, пиритом, карбонатами (сидерит, возможно анкерит), с ходами и остатками червей *Sabellidites cambriensis* Ian. Главным породообразующим минералом глин является гидрослюда, реже встречается каолинит. В некоторых районах Белоруссии (д. Красное, Радошковичского

района и др.) «синие» глины представлены в песчанистых фациях. Заканчиваются слои «синих» глин обычно железисто-каолининовой корой выветривания, мощность которой составляет 10—12 м. На территории Белоруссии, так же как и в Прибалтике, развита только нижняя часть нижнего кембрия. Среднекембрийские отложения на территории Белоруссии известны

Стратиграфическая схема древнепалеозойских отложений Белоруссии

Система	Отдел	Комплекс, ярус	Слои, свиты	Индекс	Мощность
Силур	Верхний	Лудлов	Не выделены	S_3	Пройденная мощн. 62 м. Полная до 150 м (?)
	Средний	Венлок		S_2	
	Нижний	Ландовери		S_1	
Ордовик	Верхний		Ликгольмские Везенбергские	O_3	20*
	Средний		Кегельские — эхиносферитовые	O_2	5—10**
	Нижний		Ортоцератитовые глауконитовые	O_1	15
Кембрий	Средний		Ижорские (фукоидные)	$Ст_2$	до 80
	Нижний	Балтийский комплекс	«Синие» глины	$Ст_1^2$	до 130
			Надламинаритовые песчаники	$Ст_1^1$	до 35
Эокембрий (синий, рифей)	Верхний	Валдайский комплекс	Ляминаритовые глины	$ε Ст_2^{lam}$	до 270
			Гловские слои		
			Нормально-осадочная («над-эффузивная») свита южной части БССР и ее аналоги на севере (нижняя — песчанистая часть второго крупного цикла осадконакопления)	$ε Ст_2^{gd_2}$	до 160
			Туфогенно-осадочная и эффузивная свита южной части БССР и ее аналоги на севере (первый крупный цикл осадконакопления)	$ε Ст_2^{gd_1}$	до 200
	Нижний	Древнейший осалочный (белорусский) комплекс	Пинская («подоэффузивная») свита	$ε Ст_1^{Pin}$	до 375
			Оршанская свита	$ε Ст_1^{Or}$	до 400

* Не вскрыты, но предполагаются.

** Вскрыты только эхиносферитовые слои.

в двух районах: на юго-западе и на северо-западе. В юго-западной части они достигают 80 м мощности и представлены в типичных разрезах песчаниками, переходящими в алевролиты, светло-серыми, белыми и желтоватыми, мелкозернистыми, кварцевыми, с гнездами и катунками каолинита, с глинистым и глинисто-слюдистым цементом. В северо-западных районах Белоруссии средний кембрий выделен условно в Дриссе, где мощность его составляет 3,3 м.

Верхнекембрийские отложения на территории Белоруссии до настоящего времени не установлены. Вопрос о природе древнепалеозойских отложений у д. Раваничи решен окончательно ⁽⁴⁾ — они представляют мощный ледниковый отторженец.

Отложения ордовика выделены только в северо-западной части Белоруссии, в районе г. Дриссы, где они имеют мощность около 18 м. На основании фауны, определенной Т. Н. Алиховой, установлено, что в ордовике Дриссы присутствуют отложения нижнего (глауконитовые и ортоцератитовые слои) и нижней части среднего (эхиносферитовые слои) отделов. Можно предполагать присутствие этих же горизонтов и в юго-западной части Белоруссии, хотя они и не вскрыты до настоящего времени ни в одном пункте.

Отложения верхней части среднего и верхнего ордовика на территории Белоруссии не вскрыты. Однако, учитывая их повсеместное распространение и значительные мощности в смежных районах Литвы и Латвии, можно заключить, что средний и верхний ордовик, так же как и нижний, широко распространен на северо-западе Белоруссии.

Силурийские отложения на территории Белоруссии известны только в юго-западной части. Кроме того, на основании анализа мощностей и фаций силура в смежных с БССР районах Литвы и Латвии можно предполагать, что они заходят и в пределы республики и в северо-западных районах (Молодечненская и частично Гродненская области).

В юго-западной части Белоруссии силурийские отложения сложены в основном мергелями и известняками, реже доломитами, с многочисленными гнездами и прожилками кальцита, с частыми выделениями пирита, с фауной кораллов, брахиопод, мшанок, остракод и др. В этом районе на основании фауны установлено наличие всех трех отделов силура — ландовери, венлока и лудлова, причем лудлов захватывает меньшую площадь, чем венлок, а венлок меньшую, чем ландовери. На территории Белоруссии, а также в смежных районах Волыни из разреза силура выпадает верхний и средний лудлов.

Анализ данных по площади распространения, мощностям и фациям древнепалеозойских отложений Белоруссии показывает, что формирование современного структурно-тектонического плана территории Белоруссии в значительной степени связано с геологическими событиями, происходившими еще в древнем палеозое, когда довольно отчетливо наметились основные контуры таких структурно-тектонических элементов как Белорусско-Литовский массив, Московская и Брестская впадины. Заложение Припятского прогиба и основной этап его формирования падает на девонское время.

Поступило
15 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Люткевич, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1952). ¹² А. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 6 (1951). ³ А. С. Махнач, Там же, № 2 (1954). ⁴ А. С. Махнач, ДАН, 101, № 4 (1955). ⁵ А. С. Махнач, Уч. зап. Белорусск. гос. ун-в., сер. геол.-географ., в. 28 (1955). ⁶ И. Е. Постникова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953). ⁷ Б. С. Соколов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, (1952). ⁸ А. Я. Стефаненко, А. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 1 (1952). ⁹ А. Я. Стефаненко, А. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 4 (1953). ¹⁰ Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1952). ¹¹ Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1952). ¹² Н. С. Шатский, Бюлл. МСНП, отд. геол. 30, в. 5 (1955). ¹³ П. Л. Шульга, ДАН, 80, № 1 (1951). ¹⁴ П. Л. Шульга, Докл. АН УССР, № 4 (1952). ¹⁵ П. Л. Шульга, Геол. журн. АН УССР, 12, в. 4 22 (1952).

С. И. РЫНГ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕКТОНИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПРИПЯТСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 V 1956)

Припятская впадина граничит на севере с Белорусско-Литовским массивом и с полосой приподнятого залегания докембрийского кристаллического фундамента, протягивающейся к востоку от массива по направлению Глусск — Гомель — Тереховка, а на юге — с северной окраиной Азовско-Подольского кристаллического массива.

Подземными выступами кристаллического фундамента Припятская впадина разделена на три впадины второго порядка: Шатилковская, Ельская и Туровская. Микашевичский выступ отделяет Туровскую впадину от Шатилковской, Злодинский и Наровлянский выступы отделяют Шатилковскую впадину от Ельской.

Северный борт Припятской впадины прослеживается по данным сейсморазведки и электроразведки вдоль линии: несколько южнее Слуцка — Уречье — южнее Глусска — Паричи — несколько севернее д. Ящицы — юго-западнее Гомеля. Южный борт на участке Ельской впадины проходит между ст. Словечно и с. Выступовичи, на участке же Туровской впадины его положение еще не выяснено.

Большую часть разреза осадочной толщи Припятской впадины составляет толща палеозойских осадков, в разрезе которой значительно преобладают по мощности отложения верхнего девона; в состав последних входит мощная соленосная толща, имеющая во впадине, по сейсморазведочным данным, повсеместное распространение. Основным опорным горизонтом электроразведки и сейсморазведки во впадине является соленосная толща, к кровле которой приурочен сейсмический преломляющий горизонт с граничной скоростью $v_r = 4100\text{—}4600$ м/сек. Наибольшая глубина до кровли фундамента (горизонта с $v_r = 5800\text{—}6000$ м/сек) определена в восточной части впадины и составляет 3,5—4,5 км; в Туровской впадине кровля фундамента (горизонт с $v_r = 5700$ м/сек) прослежена на глубине 2,5—3 км, в западной части Шатилковской впадины в районе Старобина фундамент вскрыт скважиной на глубине 1660 м.

На западе Припятская впадина замыкается у Полесской седловины — субмеридионального поднятия кристаллического фундамента, соединяющего Белорусско-Литовский массив с Азовско-Подольским кристаллическим массивом. Кровля докембрийского кристаллического фундамента в осевой части Полесской седловины залегает на глубине 450—550 м в среднем, юго-восточнее же Пинска она опущена до глубины примерно 850 м (по данным электроразведки). Скважины, пробуренные в области Полесской седловины, непосредственно под меловыми отложениями встретили отложения нижнего кембрия.

Возле Полесской седловины Шатилковская впадина постепенно выполаживается в западном направлении. Западное ее окончание окаймляется зоной, которую можно назвать «периферической зоной» Шатилковской впадины. В этой зоне соленосные отложения отсутствуют и толща карбонатных

Черниговский вал еще мало изучен. Возле г. Любеча скважина встретила кристаллический фундамент на глубине 2748 м; между Черниговом и Любечом, по сейсморазведочным данным, кровля фундамента (горизонт с $v_1 = 5800$ м/сек) залегает на глубине около 2,5 км.

В северной части Черниговского вала, в районе Чернигов — Любеч — Лоев, совершенно отсутствуют соленосные отложения, развитые в Припятской и Днепровско-Донецкой впадинах. В то же время в этом районе развита толща эффузивных образований, кровля которой прослеживается сейсморазведкой как преломляющий горизонт с граничной скоростью $v_2 = 4900—6000$ м/сек; мощность эффузивной толщи, по данным И. С. Усенко и Л. Г. Бернадской⁽⁶⁾, составляет 1160 м. По направлению к Припятской впадине, по данным сейсморазведки, изменение геологического разреза происходит очень резко: на прямой линии, соединяющей г. Лоев и Речицкую локальную структуру, в неизученном интервале длиной около 20 км толща эффузивов исчезает и появляется мощная толща соленосных отложений.

Припятская впадина имеет особенности тектонического строения, которыми она отличается от Днепровско-Донецкой впадины. Прежде всего, Припятская впадина не имеет характерных для Днепровско-Донецкой впадины окаймляющих ее извне «бортовых зон», т. е. обширных зон пологого погружения склонов массивов по направлению к бортам впадины. Далее, в Днепровско-Донецкой впадине фундамент погружается постепенно вдоль широких (десятки километров) зон ступенчатого погружения, называемых⁽⁴⁾ «зонами окаймления», тогда как в Припятской впадине кровля фундамента погружается возле бортов на большие глубины в пределах очень узких зон; так, у южного борта впадины в районе ст. Словечно кровля фундамента с глубины 200 м на расстоянии, не превышающем 8 км, погружается до глубины порядка 4 км. Наконец, в Припятской впадине невозможно выделить тектонический элемент, отвечающий «центральному грабену» Днепровско-Донецкой впадины; скорее всего за «центральный грабен» следует принимать всю Припятскую впадину от южного борта до северного.

В Припятской впадине весьма важная роль принадлежит тектоническим линиям субширотного простирания, приблизительно параллельным бортам впадины. Этим линиям подчинены, прежде всего, названные выше подземные выступы фундамента, разделяющие Припятскую впадину на впадины второго порядка, а также выступы фундамента, располагающиеся в пределах Шатилковской впадины (Червонно-Слободский и предполагаемый нами по гравиметрическим данным Речицкий выступ). Субширотные простирания имеют валы, прослеженные по поверхности соленосной толщи: обширный и пологий Давыдовский вал длиной 55 км (слабо изучен, в восточном направлении не прослежен до конца), а также узкий Ельский вал с крутыми крыльями, прослеженный на расстоянии около 55 км (не прослежен до конца в обоих направлениях). Вдоль линий широтного простирания группируются также выявленные до сего времени локальные структуры.

Из названных выступов фундамента изучены в какой-то мере сейсморазведкой и бурением только два — Микашевичский и Наровлянский. У первого кровля фундамента находится на глубине 25—350 м, у второго — она вскрыта на глубине 2338—2501 м. Микашевичский выступ ограничен с юга узкой зоной погружения фундамента: в интервале, ширина которого не превышает 4—6 км, кровля фундамента с глубины около 200 м погружается на глубину порядка 2,5—3 км; с северной стороны этого выступа выявлена зона интенсивного погружения фундамента с амплитудой около 800 м. По аналогии с Микашевичским выступом все остальные выступы можно рассматривать как горсты, поднятые над кристаллическим основанием на высоту 1,5—2,5 км. Что же касается валов, прослеженных по поверхности соленосных отложений, то о природе их пока еще ничего нельзя сказать.

Известная роль в Припятской впадине должна принадлежать тектоническим линиям, поперечным по отношению к впадине, о которых до сих пор

ничего не было известно. По данным полевых геофизических исследований вырисовывается субмеридиональное поднятие соленосных отложений, протягивающееся примерно на юг от района Червонной Слободы через район Петрикова. Это поднятие еще не изучено и не прослежено до конца в южном направлении, тем не менее имеющиеся данные позволяют считать его существование установленным. В ядре поднятия, повидимому, имеется выступ кристаллического фундамента, о чем свидетельствует совпадение поднятия с субмеридиональным гравитационным максимумом. Выявленная часть Петриковского поднятия отделяет Туровскую впадину от южной части Шатилковской впадины.

В северной части Петриковского поднятия в д. Глинка, скважина вскрыла геологический разрез, аналогичный разрезу периферической зоны. Из района д. Глинка выявленная бурением полоса с высоким залеганием карбонатных отложений прослеживается по данным электроразведки и сейсморазведки по направлению к Червонному озеру, где она сливается с периферической зоной Шатилковской впадины. Следует ожидать, что в наиболее поднятых частях Петриковского поднятия имеются и другие участки с аналогичным геологическим разрезом.

Если провести линию вдоль оси Петриковского поднятия до пересечения с бортами Припятской впадины, то эта линия разделит впадину на две неравные части: меньшую, западную, и большую — восточную. Для западной части Шатилковской впадины характерны высокое залегание кровли соленосной толщи — от глубины 350 до 700 м — и весьма пологие формы ее залегания (углы наклона поверхности соленосной толщи порядка 2—3°), тогда как в восточной части всей Припятской впадины рельеф кровли соленосных отложений весьма сложный, что обусловлено интенсивной дислоцированностью отложений, и глубина залегания их кровли меняется в широких пределах от 700 до 2700 м.

В местах пересечения широтных тектонических линий с Петриковским поднятием от него ответвляются с восточной стороны широтные зоны повышенного залегания соленосных отложений, переходящие затем далее к востоку в зоны локальных структур, отделенных друг от друга понижениями кровли солей. Локальные структуры представляют собой преимущественно небольшие брахиантиклинали длиной 12—25 км; амплитуда некоторых структур превышает 1200 м (крылья их не удалось проследить до полного выполаживания), причем наклон крыльев достигает 40° и больше. Некоторые из этих структур, по имеющимся сейсморазведочным данным, представляют нормальные антиклинальные структуры, в которых соленосные отложения принимают участие наравне с другими отложениями; наряду с этим для других локальных структур имеются данные, указывающие на их солянокупольный характер.

В Туровской впадине кровля соленосных отложений залегает на более значительных глубинах, чем в западной части Шатилковской впадины — в изученном районе она залегает на глубинах 800—950 м. По аналогии с западной частью Шатилковской впадины в Туровской впадине следует ожидать спокойного залегания соленосных отложений.

Институт геологических наук
Академии наук БССР

Поступило
16 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Балабушевич, Тр. научно-геологич. совещ. по нефти, озокериту и горючим газам УССР. Киев, 1949. ² В. С. Завистовский, С. И. Субботин, Матер. по нефтенос. Днепровско-Донецкой впад., в. 1, Киев, 1941. ³ М. С. Закашанский, Геология и полезные ископаемые БССР, Сборн. 2, 1948. ⁴ И. Ю. Лапкин, С. Е. Черпак, М. В. Чирвинская, Бюлл. МОИП, отд. геол., в. 2 (1952). ⁵ А. Я. Стефаненко, А. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 4 (1953). ⁶ И. С. Усенко, Л. Г. Бернадская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1954). ⁷ А. В. Фурсенко, М. Г. Ковхута, Палеонтология и стратиграфия БССР, Сборн. 1, Минск, 1955.

П. В. ФЕДОРОВ

О СОВРЕМЕННОЙ ЭПОХЕ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 V 1956)

В известной работе А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова ⁽¹⁾ указывается, что условия полупресноводного Новоевксинского озера-моря сменились условиями более соленого бассейна, названного ими древнечерноморским. Осадки этого бассейна — древний мидиевый ил, залегающий на новоевксинских отложениях, распространен только на дне моря и не обнаружен в непосредственной близости к берегу, что указывает на несколько меньшие размеры древнечерноморского бассейна по сравнению с современным Черным морем. Исследования С. В. Бруевича ⁽²⁾ установили постепенное осоложение вод Черного моря, начиная с конца новоевксинского времени. Считается, что уровень моря при этом постепенно повышался, но не превосходил современного своего положения.

Однако имеются факты, свидетельствующие о недавней небольшой трансгрессии моря. А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым ⁽¹⁾ упоминается о молодых прибрежных отложениях, содержащих фауну моллюсков, близкую современной, и располагающихся на 2—3 м выше уровня моря. Еще ранее И. И. Бабковым ⁽²⁾ в Крыму наблюдались скопления ракуши современного облика, образующие террасу высотой около 3 м. В. И. Громовым ⁽⁴⁾ и другими на псбережье Абхазии отмечена молодая терраса высотой до 5—6 м, на поверхности которой обнаружены остатки кобаньской культуры. Г. И. Попов ⁽⁶⁾ на восточном берегу Азовского моря указывает террасу высотой около 3—4 м, содержащую более солоноводную фауну моллюсков, нежели современная фауна Азовского моря, и относит ее к сурожской трансгрессии.

Летом 1955 г. при изучении четвертичных отложений берегов Черного моря на протяжении от Одессы до Сухуми, включая берега Крыма, нами была обследована и самая молодая морская терраса, развитая в ряде участков всего этого побережья.

Восточнее Одессы эта терраса сложена песком с ракушей — *Cardium edule* L., *Nassa reticulata* L., *Cerithium reticulatum* Da Costa, *Mytilus galloprovincialis* Lk. и др. Высота ее древней береговой линии достигает 2,5 м.

На южном берегу Крыма рассматриваемая терраса наблюдалась нами восточнее Аю-дага. Обрывки ее сохранились на участках берега, расположенных вблизи устьев мелких речек и балок, вверх по которым она переходит в аллювиальную террасу. Между устьями рек она располагается у подножья крутого абразионного обрыва и представляет собой типичную морскую террасу, сложенную песком с галькой и ракушей. Высота абразионной линии террасы около 5 м.

Особенно хорошо она развита на Азовском побережье Керченского полуострова, где образует аккумулятивные формы рельефа в виде пересыпей и террасы, сложенных песком и ракушей, представленной створками *Cardium edule* L., *Venus gallina* L., *Donax*, *Tapes*. Самый высокий береговой вал, располагающийся у подножья небольшого абразионного уступа, достигает высоты 4 м.

На другом участке берега располагается широкая пересыпь (перейма), постепенно переходящая на восток в широкую аккумулятивную террасу, примыкающую к крутому, хорошо сохранившемуся, абразионному уступу. Пересыпь и терраса сложены слоистыми песками, гравием и ракушей. Среди последней встречаются *Cardium edule* L., *Venus gallina* L., *Donax*, *Solen marginatus* Penn., *Nassa reticulata* L., *Mytilus*, *Cerithium*. Высота береговых валов в полосе пересыпи достигает 3 м, а древняя береговая линия террасы возвышается до 4,5 м над уровнем Азовского моря. Поверхность террасы покрыта плащом пролювиально делювиальных суглинков, мощностью менее 0,5 м, а пески, слагающие пересыпь, задернованы.

На Кавказском побережье описываемая терраса также широко развита. На южном берегу Таманского полуострова она представляет собой широкую полосу слившихся между собой береговых валов, сложенных песком с раковинами *Venus gallina* L., *Cardium edule* L., *Donax*, *Ostrea*, *Pecten*. Древняя береговая линия террасы находится на высоте около 3—3,5 м над уровнем моря; она расположена у подножья отчетливого уступа, представляющего собой отмерший абразионный клиф. Восточнее на высоте 5 м наблюдаются обрывы абразионной террасы, выработанной в крутонаклоненных пластах коренных пород. С уровнем этой морской террасы связана аллювиальная терраса, развитая в долинах ряда рек, впадающих в Черное море между Новороссийском и Джубгой.

Широкого развития терраса достигает к юго-востоку от Хосты, где она представляет собой отчетливую поверхность, ограниченную со стороны суши крутым абразионным обрывом, выработанным в карангатской (реже в древнеевксинской) террасе.

Древняя береговая линия террасы имеет высоту около 5 м. Сложена терраса в основном слоистым песком, галькой и ракушей, представленной преимущественно переотложенными карангатскими формами. Сверху залегает маломощный плащ пролювиальных суглинков и супесей с галькой.

Приведенные данные определенно указывают на то, что описанная нами терраса как на берегу Одесского залива, так и на берегах Крыма и Кавказа сформирована при уровне моря, превышавшем современное его положение. Учитывая высоту всплеска волны при штормах в Одесском заливе (менее 1 м) и на открытых участках берега Крыма и Кавказа (2—3 м), можно считать, что уровень спокойного моря, при котором была выработана эта терраса, был приблизительно на 2 м выше современного уровня Черного моря.

Расположение террасы у подножья отчетливого, хорошо сохранившегося абразионного уступа на всем исследованном побережье является существенным геоморфологическим доказательством не только молодости террасы, но и позволяет связывать ее формирование с относительно длительной абразией моря.

Каков же возраст этой террасы и каково ее соотношение с древнечерноморскими отложениями? В. И. Громов ⁽⁴⁾ на побережье Абхазии относит ее ко второму тысячелетию до н. э. на основании находок остатков кобаньской культуры.

Такая датировка террасы в пределах всего рассмотренного нами побережья Черного и Азовского морей представляется вполне вероятной. О молодости террасы, помимо ее хорошей сохранности как береговой формы рельефа, говорит также и малая мощность перекрывающего ее пролювия, а нередко и полное отсутствие его. Поэтому вряд ли можно относить обрывки этой террасы, развитые на берегах Азовского моря (а следовательно и на берегах Черного моря), к сурожскому времени, как считает Г. И. Попов ⁽⁶⁾, т. е. считать ее древнее новоевксинской фазы.

Данные А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова ⁽¹⁾, а также С. В. Бруевича ⁽³⁾, указывающие на постепенное осолонение моря, начиная с конца новоевксинского времени, позволяют предполагать, что трансгрессия моря,

превысившая современный уровень на 2 м, явилась дальнейшей фазой развития древнечерноморского бассейна. Эту трансгрессию и соответствующую ей террасу мы предлагаем именовать **н о в о ч е р н о м о р с к о й**. Новочерноморский бассейн по своей площади несколько превосходил современное Черное море.

Помимо приведенных данных о высоком стоянии уровня моря имеются следы весьма недавней его регрессии. О низком уровне в V — I вв. до н.э. свидетельствуют археологические данные по Ольвии, Херсонесу, Пантикапеи (Керчи), Фанагории, Диоскурии (Сухуми), где имеются затопленные морем фундаменты зданий, стен и молов, приуроченные повсюду к одинаковым глубинам около 2—3 м.

Ход колебаний уровня Черного моря в свете приведенных данных, начиная с конца новоевксинского времени, может быть реконструирован в следующем виде.

После регрессии и опреснения в Новоевксинском веке началась трансгрессия моря, сопровождавшаяся его постепенным осолонением, связанная с вторжением средиземноморских вод в результате общего повышения уровня океана, вызванного потеплением климата и деградацией ледниковых масс. Наступила древнечерноморская фаза в истории Черного моря.

Дальнейшее поступление средиземноморских вод во впадину Черного моря вызвало новочерноморскую трансгрессию, уровень которой приблизительно на 2 м превосходил уровень современного моря. Состав фауны моллюсков указывает на несколько большую соленость новочерноморского бассейна по сравнению с Черным морем. Судя по ее высоте, новочерноморская терраса отвечает ниццкой террасе Средиземного моря. Палеогеографические данные позволяют сопоставлять ее с регрессией Каспийского моря в первой половине новокаспийского века, отвечающей термическому максимуму суббореального времени.

Далее, повидимому на рубеже I и II тысячелетий до н.э., началась регрессия Черного моря, достигшая своего низшего предела около 2 м ниже современного уровня моря в V в. до н.э. Эту фазу развития Черного моря мы предлагаем именовать **ф а н а г о р и й с к о й** по названию древнегреческой колонии Фанагории и связываем ее с эвстатическим понижением уровня океана, вызванным консервацией влаги в ледниковых массах. В пользу этого говорят данные Геродота⁽⁵⁾, которые повидимому, свидетельствуют о несколько более прохладном климате северного Причерноморья в эпоху Боспорского царства, т.е. во время низкого стояния уровня Черного моря.

Фанагорийская фаза отвечала новокаспийской трансгрессии, достигшей своего максимума в XVI—XIX вв. н.э. В первых веках н.э. началось новое повышение уровня Черного моря, продолжающееся и в настоящее время.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
16 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, 1938. ² И. И. Бабков, Природа, 6 (1929). ³ С. В. Бруевич, ДАН, 84, № 3 (1952). ⁴ В. И. Громов, Тр. ИГН АН СССР, в. 64, геол. сер., № 17 (1948). ⁵ В. В. Латышев, Известия древних писателей о Скифии и Кавказе, СПб, 1893. ⁶ Г. И. Попов, Бюлл. МОИП, отд. геол., 30, в. 2 (1955).

П. В. ДЕНИСОВ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 28 V 1956)

Качественный и количественный химический состав атмосферных осадков имеет существенное значение для формирования солевого состава природных вод. Их влияние особенно сказывается на минерализации слабо-минерализованных вод. Так, наши данные для Северного Тянь-Шаня показывают, что величина минерализации метеорных вод часто достигает 80% от общей минерализации многих поверхностных и подземных вод (¹).

Анализ литературных данных показывает, что химический состав осадков, выпавших в различных районах земной поверхности, не является однородным как с точки зрения величины общей минерализации, так и по содержанию отдельных ингредиентов. О большой пестроте химического состава осадков, выпадающих на территории СССР, свидетельствуют исследования Е. С. Бурксера и Н. Е. Федоровой (², ³).

Мы провели исследования химического состава осадков, выпадающих в Северном Тянь-Шане, в связи с общей проблемой изучения генезиса солевого состава слабоминерализованных природных вод горных районов. В районе г. Фрунзе изучение осадков было проведено в период с 10 X 1952 г. по 1 X 1953 г. включительно, т. е. в течение полного гидрологического года. Были собраны и проанализированы все без исключения осадки, выпавшие за весь период наблюдения. Всего было собрано 10 проб: 3 образца дождевой воды и 7 образцов снега. Наряду с обычно распространенными в природных водах ингредиентами, определялось также и содержание калия. Результаты исследований (в мг/л) приведены в табл. 1.

Таблица 1

	10 X 1952	24 XI 1952	15 XII 1952	9 I 1953	26 I 1953	2 II 1953	10 III 1953	19 III 1953	15 IV 1953	1 X 1953
	дождь	снег	снег	снег	снег	снег	снег	снег	дождь	дождь
Калий	—	1,3	следы	1,3	следы	0,7	2,3	1,5	2,3	следы
Натрий	3,5	1,8	следы	1,2	1,6	2,5	6,7	8,1	3,7	1,4
Кальций	11,8	11,4	7,8	6,5	4,2	9,2	6,5	5,5	8,2	7,3
Магний	1,3	1,1	1,3	0,5	0,9	0,7	1,0	0,8	0,7	1,1
Гидрокарбонаты	31,7	14,0	14,6	14,6	12,8	14,6	28,8	22,0	27,0	17,1
Хлориды	4,4	6,7	3,1	4,4	3,5	3,9	4,6	4,6	3,9	1,1
Сульфаты	9,3	17,0	7,5	3,7	2,5	14,2	8,6	12,2	6,1	9,4
Кремнекислота	3,0	2,9	1,9	1,6	2,3	2,3	2,5	2,0	2,6	2,4
Общая минера- лизация	65,0	55,1	38,2	33,8	27,8	48,1	61,0	56,5	56,5	39,8

Анализ полученных результатов свидетельствует о значительном изменении величины и характера минерализации во времени. Начальный период наблюдений (10 X 1952 г.) характеризуется выпадением осадков в виде дождя

и максимальной минерализацией, равной 65 мг/л. В дальнейшем, в осенне-зимний период общая минерализация довольно резко падает и достигает своего минимума (27,8 мг/л) в конце января. В феврале — марте минерализация еще более резко возрастает, после чего до июля остается практически постоянной. В летне-осенний период (июль — октябрь) осадки не выпадали, анализ же дождевой воды, собранной в начале октября, выявляет тенденцию к новому уменьшению общей минерализации.

Изменение отдельных ингредиентов во времени различно. Для части их (гидрокарбонаты, кальций, натрий) изменение концентрации в общих чертах сходно с ходом изменения минерализации. Концентрация других ингредиентов меняется иначе.

Несмотря на это, соотношения катионов и анионов за весь период наблюдения в большинстве случаев остаются постоянными. Эти соотношения схематически можно выразить следующими рядами, составленными в порядке убывающих концентраций:



В табл. 2 приведены данные, характеризующие среднюю минерализацию дождевой и снеговой воды, а также осадков в целом, выпадающих в районе г. Фрунзе. Здесь же представлены сведения о количестве минеральных солей, выпадающих за год на гектар земной поверхности.

Таблица 2

Как видно из табл. 2, несмотря на большую минерализацию дождевых вод, содержание некоторых ингредиентов в снеге несколько больше. В данном случае все ингредиенты солевого состава можно ориентировочно разделить на 3 группы.

I группа — натрий и магний, которые в обоих видах осадков содержатся практически в равных количествах.

II группа — калий, хлориды и сульфаты, содержание которых в снеге больше, чем в дождевой воде.

III группа — кальций, кремнекислота и гидрокарбонаты, содержание которых в снеге меньше, чем в дождевой воде.

Причину такой избирательности отдельных ингредиентов в настоящее время объяснить трудно.

Поступило
30 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Денисов, Диссертация, Новочеркасский политехнич. инст., 1950.
- ² Н. Е. Федорова, Диссертация, Новочеркасский политехнич. инст., 1954.
- ³ Е. С. Бурксер, Н. Е. Федорова, Б. Б. Зайдис, Тр. Киевск. геофизич. обсерв., в. 1 (1952).

Л. С. БОРОДИН, И. И. НАЗАРЕНКО и Т. Л. РИХТЕР

О НОВОМ МИНЕРАЛЕ ЦИРКОНОЛИТЕ — СЛОЖНОМ ОКИСЛЕ
ТИПА AB_3O_7

(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 V 1956)

В 1955 г. при исследовании массива пироксенитов Л. С. Бородиным и Т. Л. Рихтер был найден минерал, по внешнему виду напоминающий пирохлор. Изучение химического состава минерала, проведенное И. И. Назаренко, показало, что его основными компонентами являются цирконий, титан и кальций, количественное соотношение которых определяет принадлежность описываемого минерала к сложным окислам (типа AB_3O_7). Сопоставление минерала с другими природными окислами титана и циркония, описанными в литературе, показывает, что он наиболее близок к циркелиту, особенно к так называемому циркелиту с Цейлона^(1,2). Изученный нами минерал, так же как и «циркелит с Цейлона», отличается от собственно циркелита как по химическому составу, так и по формуле. Минерал назван цирконолитом, по аналогии с названиями других цирконийсодержащих минералов (циркон, циркелит, циртолит).

Пироксенитовый массив, в котором найден цирконолит, характеризуется зональным строением: периферическая часть массива сложена нефелиново-пироксеновыми породами, а центральная — пироксенитами. Распределение главных породообразующих минералов — нефелина и пироксена (эгирин-диопсида и диопсид-авгита) в периферической зоне весьма неравномерное. Наряду с существенно пироксеновыми наблюдаются и такие разности пород, в которых содержание нефелина достигает 40%. Переход от нефелино-пироксеновых пород к пироксенитам постепенный. Среди пироксенитов встречаются участки, характеризующиеся сильным развитием метасоматических процессов (ослюденение, амфиболизация, кальцитизация). Как показывают результаты петрографического изучения массива, проявление тех или иных процессов метасоматического изменения пироксена, равно как и образование зоны нефелиново-пироксеновых пород, связано с процессом нефелинизации пироксенита. При этом происходило изменение пироксена и замещение его нефелином. Растворы, поступавшие из зон нефелинизации, были обогащены кальцием, магнием и рядом других компонентов. При воздействии этих растворов на неизмененные пироксениты могли образовываться различные метасоматические породы, вплоть до карбонатитов. Одновременно происходило замещение и рудного минерала пироксенитов — титаномagnetита перовскитом, сфеном и гранатом.

Выделения цирконолита наблюдались нами в центральной части массива, в метасоматической кальцито-пироксено-амфиболовой породе, содержащей также перовскит и сфен. Основная масса выделений цирконолита приурочена к скоплениям зерен перовскита и кальцита.

Цирконолит встречается в виде неправильных или изометричных выделений, размер которых достигает 1 см. Иногда наблюдаются несовершенные развитые кристаллы — уплощенные октаэдры, sdвойникованные по (111)(?). Цвет буровато-коричневый до черного. Черта буровато-желтая. Твердость

5,5—6. Спайность отсутствует. Излом неровный или раковистый. Удельный вес меняется от 4,017 (бурая разность) до 4,237 (темно-коричневая разность). При нагревании разлагается соляной и серной кислотами. В шлифах желтый или коричневый, изотропный. Показатель преломления: $2,06 \pm 0,005$ (бурая разность) и $2,17 \pm 0,03$ (темно-коричневая разность).

Таблица 1

Межплоскостные расстояния цирконолита (Fe-излучение, диаметр камеры $2R = 57,3$ мм, толщина столбика 0,6 мм, экспозиция 20 час.)

№№ п.п.	I	d, Å	№№ п.п.	I	d, Å
1	3	3,176	5	9	1,792
2	10	2,914	6	1	1,517
3	4	2,506	7	1	1,156
4	9	1,980	8	1	1,118

довольно резко ограниченных друг от друга. Участки светлой окраски располагаются, как правило, по периферии зерен и вдоль трещинок в них. Неоднородность окраски определяется, повидимому, некоторым различием в химическом составе светлых и темных разностей цирконолита (см. табл. 2) и связана с процессом его изменения.

Рентгеноструктурное изучение цирконолита, произведенное сотрудниками нашей лаборатории Ю. А. Пятенко и Н. Г. Пиневич, показало, что минерал рентгеноаморфен. В связи с этим была проведена съемка прокаленных образцов цирконолита. Образцы прокаливались до 600, 800 и 1000°. Время прокаливания 2 часа. В первых двух случаях образцы цирконолита не дали сколько-нибудь отчетливых линий на дебаграмме. Образцы, прокаливавшиеся при 1000°, обнаружили более явную дифракцию, что позволило сопоставить дебаграммы обеих разностей цирконолита и определить межплоскостные расстояния. Сравнение показало, что в структурном отношении обе разности цирконолита идентичны. Результаты рентгеноанализа (межплоскостные расстояния) приведены в табл. 1.

Сравнение дебаграммы цирконолита, синтетической ZrO_2 и различных модификаций TiO_2 показывает, что они не сопоставимы. Это свидетельствует о том, что при нагревании цирконолита до 1000° не происходит распада его молекулы на отдельные окислы.

Для выяснения характера вхождения воды в цирконолит и температуры рекристаллизации в Лаборатории высокотемпературных исследований Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР под руководством А. И. Цветкова было произведено термобалансическое изучение минерала — темной разности из пробы, отобранной для химического анализа. Дифференциальная кривая нагревания и синхронная ей кривая изменения веса приведены на рис. 1. На кривой нагрева-

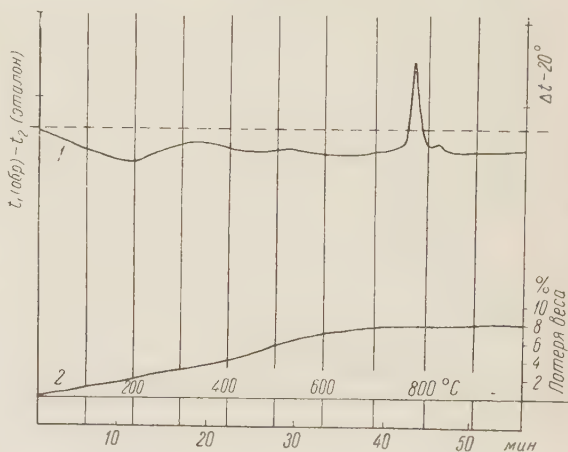


Рис. 1. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса при нагревании (2) цирконолита (автоматическая регистрация)

ния хорошо выражен высокотемпературный (750—800°) экзотермический эффект, обычный для метамиктных минералов. Кривая потери веса свидетельствует о постепенном выделении воды, происходящем до рекристаллизации минерала, т. е. вода не является химически связанной в кристаллической решетке цирконолита.

Для химического анализа были отобраны темно-коричневая и светло-бурая разности цирконолита. Из сопоставления данных анализа видно, что бурая разность характеризуется повышенным содержанием SiO_2 и H_2O и соответственным уменьшением количества всех остальных компонентов. Поэтому можно допустить, что наличие в темной разности воды и кремнекислоты определяется примесью бурой разности, обусловленной неоднородностью зерен цирконолита.

Для определения состава редкоземельной группы Р. Л. Баринским было проведено рентгеноспектральное изучение редких земель, выделенных из цирконолита при химическом анализе. При этом выяснилось, что качественный состав и количественные соотношения элементов в группе редких земель для обеих разностей цирконолита одинаковы. Содержание отдельных элементов (в весовых процентах): Ce_2O_3 —2,5, Nd_2O_3 —2,0, Sm_2O_3 —0,7, Gd_2O_3 —0,4, Pr_2O_3 —0,3, La_2O_3 —0,2. Кроме того, в количестве ссых долей процента присутствуют Y, Eu, Tb и Dy. Результаты пересчета данных химического анализа показывают, что отношение чисел атомов катионов и кислорода составляет 4 : 7. Группируя катионы в соответствии

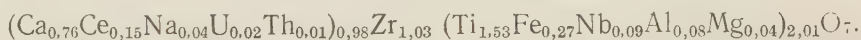
Таблица 2

Химический состав цирконолита

Компоненты	№ 1			Колич. атомов в группах катионов	№ 2	№ 3	№ 4
	Вес. %	Атомные количества			Вес. %		
		катио- ны	кисло- род				
Nb ₂ O ₅	3,26	244	610	5208	2,86	—	47,13
TiO ₂	31,69	3966	7932		29,91	36,26	
Fe ₂ O ₃	5,49	686	1029		4,60	—	
Al ₂ O ₃	1,03	200	300		1,04	—	
MgO	0,45	112	112	2665	0,50	1,33	36,33
ZrO ₂	32,84	2665	5330		31,17	34,19	
U ₃ O ₈	1,53	54	144		1,75	4,66	
ThO ₂	0,58	22	44		0,46	8,33	
Σ Ce ₂ O ₃	6,22	378	567	2552	6,00	0,32	16,54
CaO	11,05	1970	1970		10,79	8,55	
FeO	—	—	—		0,36	4,72	
MnO	0,06	8	8		0,13	—	
Na ₂ O	0,37	120	60	—	0,46	—	—
SiO ₂	2,05	—	—		4,50	—	
П. п. п.	3,35	—	—		5,66	1,70	
Σ	99,98	—	—	—	100,20	100,06	100,0
Уд. вес	4,237				4,017	4,47	—
Аналитик	И. И. Назаренко, 1956 г.					Блэк и Смит, 1913 г. (2)	

Примечание. № 1 — цирконолит, темно-коричневая разность, № 2 — цирконолит, светло-бурая разность, № 3 — разновидность „циркелита с Цейлона“, № 4 — $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$.

с величиной ионного радиуса, приходим к формуле AB_3O_7 . К группе А отнесены Са, Се, Na, U, Th и Mn, и к группе В—Ti, Zr, Fe^{3+} , Nb, Al и Mg. Учитывая количественную роль циркония и кратность отношения Zr, Ti и Са (табл. 2), мы считаем возможным принять за общую химическую формулу цирконолита $CaZrTi_2O_7$. В рассматриваемом случае развернутая формула цирконолита может быть представлена в следующем виде:



В табл. 2 приведены результаты одного из пяти анализов «цейлонского циркелита» ^(1,2), наиболее сопоставимые с данными химических анализов цирконолита.

Сравнение химического состава обоих минералов показывает, что при их несомненной принадлежности к одному минеральному виду, «циркелит» Блэка и Смита отличается прежде всего повышенным содержанием урана и тория (в сумме до 13—21 %) и соответственно более низким количеством редких земель (0,3—4,0 %) и кальция (7—9 %). Следовательно можно выделить две разности цирконолита: редкоземельную и урано-ториевую.

Лаборатория минералогии и геохимии
редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
7 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Дэна, Э. Дэна и др., Система минералогии, 1, 2-й полутом, ИЛ, 1951.
* G. S. Blake, H. Smith, Min. Mag., 16, № 77 (1913).

В. А. ЧЕРНОВ, Н. И. БЕЛЯЕВА и В. С. МАКСИМОВА

О СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ГЛИНЕ ПОГЛОЩЕННЫХ ИОНОВ ВОДОРОДА ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 31 VII 1956)

В наших работах ^(1,2) на основании многочисленных литературных и собственных экспериментальных данных мы пришли к заключению, что кислотность природных красноземов и большинства подзолистых почв обусловлена в основном наличием в них в поглощенном состоянии ионов алюминия. Обменная кислотность почв, лишенных поглощенных катионов путем обработки их 0,05 *n* раствором HCl или посредством электродиализа, также обусловлена в основном поглощенными ионами алюминия.

Почва, насыщенная ионами водорода, находится в неустойчивом состоянии и с течением времени переходит в более устойчивое состояние — насыщенную ионами алюминия по следующей схеме: $ЗПН + Al(OH)_3 \rightarrow H_3Al + 3H_2O$.

Другими словами, в почвах, насыщенных ионами водорода, происходит реакция замещения адсорбированных ионов водорода ионами алюминия.

В настоящей краткой работе мы приведем данные:

а) об изменении во времени скорости реакции замещения в глине поглощенных ионов водорода ионами алюминия;

б) о влиянии температуры и способа удаления из нее поглощенных катионов на скорость реакции замещения.

В качестве объекта исследования была взята глина (Аскангель), имеющая по сравнению с другими алюмосиликатами высокую емкость поглощения. Навеска глины несколько раз обрабатывалась 1,0 *n* раствором HCl, а затем после отмывания от свободной HCl обрабатывалась 1,0 *n* раствором KCl — или немедленно, или после того или иного срока выдерживания ее в воде. В фильтрате KCl определялись: общая титрирная кислотность, содержание алюминия колориметрически и значения pH потенциометрически со стеклянным электродом. Концентрация ионов водорода вычислялась по разности между общей титрирной кислотностью и содержанием алюминия. Процедура отмывания глины от избытка свободной кислоты и обработка ее раствором KCl проводилась как можно быстрее при использовании центрифуги и специально изготовленных стаканчиков. На рис. 1 изображены графически данные, полученные с образцами глины, выдерживавшимися в воде при температуре 50°.

В фильтрате, полученном немедленно после обработки глины кислотой, найдено 90,6% ионов водорода и 9,4% ионов алюминия. В этой же глине, хранившейся в воде в течение 1 и 2 часов, отношение ионов водорода к ионам алюминия в поглощенном состоянии было соответственно равно величине 6,1 и 4,2. Таким образом, в глине, искусственно насыщенной ионами водорода путем обработки ее 1,0 *n* раствором HCl в начальный период времени ионы водорода с очень большой скоростью замещаются ионами алюминия. Поэтому, если бы операцию отмывания глины от свободной соляной кислоты и обработку ее раствором KCl удалось осуществить быстрее (1—2 минут), то в растворе хлористого калия мы вероятно нашли бы только ионы

водорода. При выдерживании образца глины в течение 44 часов величина H/Al становится менее единицы.

Из формы кривой рис. 1 видно, что скорость реакции замещения ионов водорода ионами алюминия постепенно уменьшается, что можно объяснить неодинаковой энергией связи различных групп водородных ионов с коллоидными частицами почвы.

Сам факт наличия в фильтрате KCl практически или только одних ионов водорода или одновременно ионов водорода и ионов алюминия в различном соотношении служит основанием для следующего заключения. Соля-

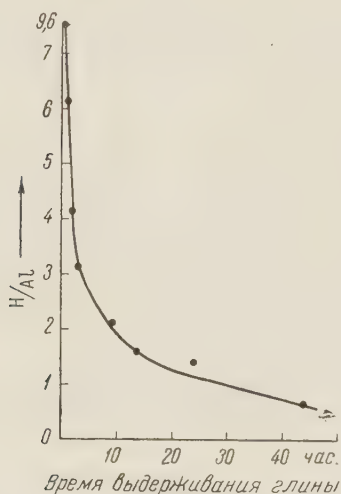


Рис. 1

Рис. 1. Изменение величины H/Al в зависимости от времени выдерживания в воде при 50°

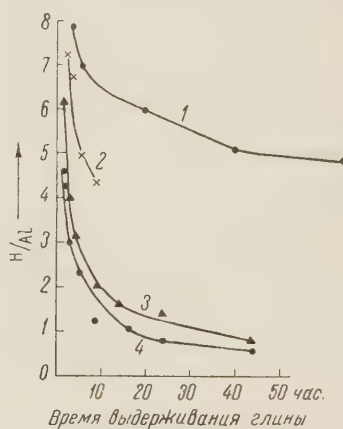


Рис. 2

Рис. 2. Изменение величины H/Al в зависимости от температуры и времени выдерживания. 1 — при 20° , 2 — при 35° , 3 — при 50° , 4 — при 70°

ная кислота, образовавшаяся при взаимодействии глины с раствором KCl , в результате вторичной реакции не переводила в раствор ионы алюминия. В раствор KCl переходит только алюминий, находившийся в обменном состоянии в глине еще до взаимодействия ее с раствором KCl . Обменные катионы Al образовались в H -глине при ее выдерживании. Поэтому чем дольше время выдерживания глины, тем больше алюминия переходит в раствор KCl . Некоторые же авторы считают, что ионы Al переходят в раствор KCl не в результате обмена катионов калия раствора на ионы Al , находящиеся в поглощенном состоянии в глине, а вследствие разрушения минералов глины в процессе взаимодействия ее с раствором KCl .

Мы изучили скорость реакции $PH \rightarrow P_2Al$ при различной температуре. Полученные аналитические данные изображены графически в виде кривых на рис. 2. Из формы кривых следует, что между изменением отношения H/Al в глине и временем ее выдерживания при всех изученных температурах существует гиперболическая зависимость. Скорость реакции замещения ионов водорода в глинах, естественно, сильно увеличивается с повышением температуры.

Представляло большой интерес приготовить ту же глину, насыщенную ионами водорода таким образом, чтобы при ее насыщении вместе с поглощенными катионами не удалялись полуторные окислы и изучить скорость реакции замещения в таком образце глины. Для этого мы насыщали глину ионами водорода, путем пропускания в виде суспензии через H -смола. Скорость реакции замещения для этого образца глины изучена при температуре 70° .

На рис. 3 приведены данные для одной и той же глины, полученной двумя способами. Мы видим, что реакция замещения ионов водорода ионами алюминия в глине, пропущенной через Н-смолу, протекает с большей скоростью.

Кроме того нами изучено изменение величины H/Al в Н-глине, полученной только что указанным методом, в зависимости от температуры при ее выдерживании в течение 3 час. (см. рис. 4). Как видно из кривой рис. 4, при выдерживании глины при температуре 20° количество поглощенных ионов водорода в ней в три раза превышает содержание ионов алюминия, а при

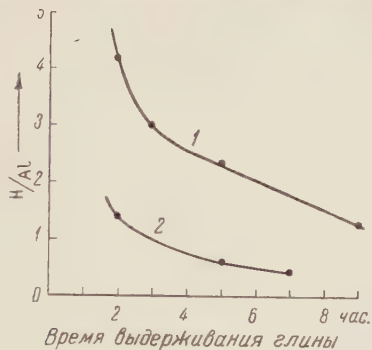


Рис. 3

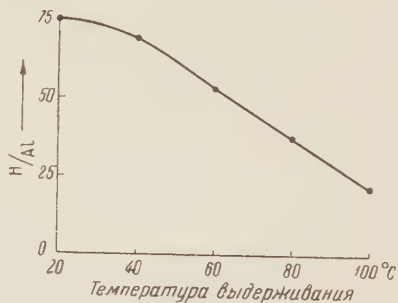


Рис. 4

Рис. 3. Изменение величины H/Al в зависимости от времени и способа насыщения глины 1—обработана 1 н HCl, 2—пропущена через Н-смолу

Рис. 4. Изменение величины H/Al в зависимости от температуры. Глина пропущена через Н-смолу, время выдерживания 3 часа

температуре 100° содержание ионов водорода в четыре раза меньше, чем ионов алюминия.

Необходимо отметить, что при получении Н-глины последним методом только часть ее поглощенных катионов была замещена ионами водорода. Если же ионами водорода были бы заменены все поглощенные катионы скорость последующей реакции замещения ионов водорода ионами алюминия была бы еще большей.

На основании проведенных опытов с глиной вряд ли можно сомневаться в том, что обменная кислотность природных кислых подзолистых почв и красноземов обусловлена в основном ионами алюминия.

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Чернов, О природе почвенной кислотности, Изд. АН СССР, 1947.
В. А. Чернов, Л. П. Кислицына, Почвоведение, № 3, 7 (1955).

В. В. ВИНОГРАДОВ

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ И ФУНКЦИИ ТУЧНЫХ КЛЕТОК СТУДЕНИСТОЙ ТКАНИ ПУПОВИНЫ ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 18 V 1956)

Происхождение и функция тучных клеток, несмотря на значительное число работ, посвященных этому вопросу, до настоящего времени остаются выясненными не полностью. Высказывались мнения о происхождении их от различных клеток соединительной ткани, от мышечных клеток, лимфоцитов, базофилов и от клеток мезенхимы. При изучении при помощи гистохимических методов гиалуриновой кислоты пупочного канатика человека нами был прослежен процесс образования тучных клеток и получены данные, позволяющие в известной мере судить о их функции.

Материал фиксировался в 1%-м растворе основного уксусного свинца на 8%-м формалине или в 0,5%-м растворе уксусной кислоты на 8%-м формалине. Приготовленные срезы окрашивались по способу Хэлла, азури-П-эозином, толуидиновым синим и железным гематоксилином Гейденгайна.

На поперечных и продольных срезах пуповины можно видеть значительное число тучных клеток с характерной зернистостью, дающей метахроматическое окрашивание с азуром, толуидиновым синим и красящейся по способу Хэлла. При детальном изучении препаратов удается последовательно проследить весь процесс образования тучных клеток.

На основании наших наблюдений у нас сложилось представление, что тучные клетки развиваются из свободных клеточных элементов, расположенных в адвентиции пупочных сосудов, главным образом в адвентиции артерий. Эти исходные клеточные элементы имеют округлую или несколько вытянутую форму, одно или реже два ядра округлой или бобовидной формы, с глыбками хроматика и 1—2 ядрышками. При окраске железным гематоксилином Гейденгайна их ядра красятся гораздо интенсивнее, чем ядра фибробластов. Цитоплазма этих клеток не содержит зернистости, характерной для тучных клеток. Иногда эти клеточные элементы располагаются целыми группами. В них нередко удается видеть картины митоза, даже в пуповине новорожденных.

Процесс образования тучных клеток из описываемых клеточных элементов начинается с появления в их цитоплазме зернистости, дающей умеренную метахромазию и красящейся слабо по способу Хэлла. Накопление зернистости чаще начинается в околядерной зоне. Постепенно число зерен нарастает, они окрашиваются более интенсивно. На этой стадии формирования тучных клеток в них еще наблюдается деление путем митоза. Следует отметить, что накопление метахроматической субстанции в клетке может происходить не только в форме зерен; мы наблюдали также появление вначале диффузного окрашивания цитоплазмы клеток с последующим образованием характерной зернистости. На основании гистохимических реакций на кислые мукополисахариды с параллельным ферментативным контролем гиалуронидазой можно с достаточной уверенностью утверждать, что в состав зернистости тучных клеток входит высокополимерная гиалуриновая кислота, точнее, ее белковое соединение. Возможно, что накопление гиалуриновой

кислоты в формирующихся тучных клетках происходит в результате ее синтеза в цитоплазме этих клеток.

Формирующиеся тучные клетки мигрируют из околососудистой зоны в периферические отделы вартонова студня, где удается наблюдать главным образом уже сформированные тучные клетки. Они имеют округлую, вытянутую или неправильную оторостчатую форму. Количество зернистости в их цитоплазме различно: от небольшого числа довольно крупных зерен, рыхло разбросанных в протоплазме, до значительного количества их, сплошь заполняющих всю цитоплазму. При этом вокруг ядра, как правило, расположена зона цитоплазмы, почти лишенная зернистости. Деления вполне сформированных тучных клеток нам наблюдать не удалось.

Подобный путь образования тучных клеток в других видах соединительной ткани описан в ряде работ (4, 5).

В образовавшихся тучных клетках наблюдается своеобразный процесс секреции гиалуроновой кислоты в межклеточное вещество. Этот процесс своеобразной секреции может привести к полному распаду клетки с выделением всей массы зернистости. В таких случаях можно видеть голые пикнотические ядра, лежащие среди скоплений гиалуроновой кислоты. Позже распадаются и они.

Секреция мукоидного вещества в вартоновом студне пуповины человека была для фибробластов описана М. Я. Левиной (1-3). Однако в последние месяцы эмбрионального периода фибробласты утрачивают способность секреции мукоидной субстанции. Поэтому образование значительных скоплений гиалуроновой кислоты в вартоновом студне пуповины к концу внутриутробного развития (не характерных для более ранних месяцев беременности) может быть отнесено в основном за счет тучных клеток, образование и размножение которых интенсивно продолжается до самого рождения ребенка. Эти данные полностью согласуются с выводами Райля (6).

Следует заметить, что процессы синтеза и секреции гиалуроновой кислоты тучными клетками не всегда следуют друг за другом. Можно наблюдать секрецию и даже полный распад клетки с выделением зернистых масс, которые также способны образовывать большие скопления, но не дают характерных для высокополимерной гиалуроновой кислоты гистохимических реакций. Объяснение подобным фактам можно, по нашему мнению, найти в предположении, что клетка начинает под влиянием каких-то еще неизвестных нам причин секретировать и даже распадаться раньше, чем закончится синтез белкового комплекса гиалуроновой кислоты.

Таким образом, в студенистой ткани пуповины человека тучные клетки образуются из мало дифференцированных свободных клеточных элементов, расположенных в адвентиции пупочных сосудов. Вполне допустимо предположение, что эти клетки являются обособленными элементами, выделившимися из внеэмбриобластической мезенхимы на ранних этапах эмбриогенеза. На основании наших наблюдений можно полагать, что тучным клеткам принадлежит основная, если не исключительная, роль в образовании гиалуроновой кислоты вартонова студня пуповины человека в последние месяцы внутриутробного развития. Вполне возможно, что образование гиалуроновой кислоты в других видах соединительной ткани также происходит за счет тучных клеток.

Новосибирский
государственный медицинский институт

Поступило
16 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Я. Левина, ДАН, **79**, № 4, 709 (1951). ² М. Я. Левина, ДАН, **98**, № 6, 1029 (1954). ³ М. Я. Левина, Тр. 5-го съезда анат., гистол. и эмбриол., 1950, стр. 508. ⁴ А. И. Пандикова, Рефераты научных работ (Сборн. Омск. отд. анат., гистол. и эмбриол.), Омск, 1956. ⁵ Г. Н. Рыжих, ДАН, **84**, № 3, 591 (1952). ⁶ J. F. Riley, Lancet, **1**, 17, 841 (1954).

Г. А. НЕВМЫВАКА

ОБ УЧАСТИИ ВЕГЕТАТИВНЫХ НЕРВОВ В ИННЕРВАЦИИ
СОМАТИЧЕСКИХ МЫШЦ У АННЕЛИД

(Представлено академиком Л. А. Орбели 5 V 1956)

Уже давно установлено участие вегетативных нервов в иннервации скелетных мышц⁽³⁾. Однако морфологические связи вегетативной нервной системы с соматической мускулатурой остаются мало выясненными. Можно сослаться здесь лишь на работу С. И. Плотниковой⁽⁴⁾, гистологически установившей у личинки *Aeschna* распространение ветвей непарного нерва, принадлежащего к вегетативному отделу нервной системы, на мышцы тела.

В настоящей статье приводятся некоторые новые данные, позволяющие убедиться в наличии непосредственных связей вегетативного отдела нервной системы с соматическими мышцами у дождевого червя. Эти данные были получены при изучении нервной системы у *Allolobophora caliginosa*.

Как известно, передний конец брюшной цепочки дождевого червя, который носит название подглоточного ганглия, раздваивается на два тяжа (коннективы), которые направляются дорзально и вперед, косо охватывая глотку с боков. Над глоткой эти коннективы вступают в надглоточный ганглий представляющий собою парное образование, располагающееся медиально от коннектив. Дальше вперед от коннектив направляются два довольно толстых нервных ствола, представляющих собою анатомически прямое продолжение коннектив. Эти стволы затем разветвляются на несколько нервных ветвей, теряющихся на переднем конце тела.

По бокам от коннектив располагаются скопления нервных клеток, вытянутые вдоль коннектив, и связаны с ними рядом перемычек. Многочисленные нервные пучки отходят от этих клеточных скоплений к переднему отделу пищеварительного тракта.

Это клеточное скопление возле коннектив было обнаружено еще в 1847 г.⁽⁵⁾ и было названо «глоточным сплетением». В дальнейшем появился ряд работ, подтверждавших наличие этого сплетения. Одна из последних работ о его анатомическом строении опубликована в 1944 г.⁽⁶⁾

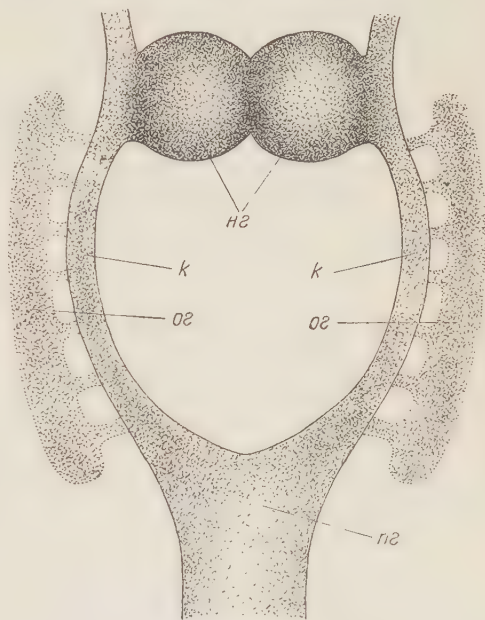


Рис. 1. Местоположение окологлоточных ганглиев. hg — надглоточный ганглий, pg — подглоточный ганглий, og — окологлоточный ганглий, k — коннективы

Дать полную картину местоположения и формы этих сплетений представляет немалые затруднения. И на продольных, и на поперечных сериях срезов эти нервные образования оказываются в косом разрезе. К тому же еще их форма, а частично и положение по отношению к коннективам, подглоточному и надглоточному ганглиям зависят от степени сокращения переднего конца тела червя при фиксации.

Более полное представление о строении этих скоплений, которые вполне заслуживают названия ганглиев, можно получить на окрашенных метиленовой синькой тотальных



Рис. 2. Две нервные клетки из правого окологлоточного ганглия. Окраска метиленовой синькой. Зарисовано при помощи рисовального аппарата

препаратах. Мы изготавливали такие препараты, разрезая передний конец кожно-мышечного мешка червя по средней линии вдоль спинной поверхности и развертывая его, а затем удаляли пищеварительный канал и производили окраску метиленовой синькой. При этом на развернутом кожно-мышечном мешке отчетливо выступают брюшная цепочка, подглоточный и надглоточный ганглии и связывающие их коннективы. В удачных случаях при этом можно видеть на препарате положение окологлоточных ганглиев, связи их с коннективами и латерально отходящие от них нервы. Конечно, взаимное расположение и форма всех этих образований на препарате в значительной мере зависят от степени и направления растяжения кожно-мышечного мешка при препаровке.

К сожалению, при таком способе препаровки не удастся сохранить на препарате связей этих ганглиев с передним отделом пищеварительного тракта, так как он при этом удаляется. Для выявления таких связей мы применяли иные способы препаровки, сохраняя стенку пищеварительного тракта и удаляя стенку кожно-мышечного мешка.

Местоположение окологлоточных ганглиев представлено схематически на рис. 1, который составлен на основании изучения значительного числа окрашенных метиленовой синькой препаратов. На схеме показаны только связи ганглиев с коннективами; отходящие от ганглиев боковые нервы не изображены. На наших препаратах можно видеть, что окологлоточные ганглии содержат значительное количество нервных клеток разной формы, которые посылают свои отростки в различных направлениях: и на периферию, и в коннективы, в которых они прослеживаются как в направлении надглоточных ганглиев, так и в направлении брюшного мозга. В настоящей работе мы остановимся на тех клетках, которые, располагаясь сами непосредственно в окологлоточных ганглиях, где они образуют богатую сеть дендритических ветвлений, свой нейрит отсылают через латеральные нервы, отходящие от этих ганглиев, к стенке кожно-мышечного мешка.

В некоторых случаях эти нейриты прослеживаются на значительном протяжении.

На рис. 2 представлены две такие клетки из правого окологлоточного ганглия, срисованные при помощи рисовального аппарата с тотального препарата, окрашенного метиленовой синькой. Взаимное расположение их полностью сохранено. Обе клетки весьма сходны. Это униполярные клетки с телом грушевидной формы. Клеточный отросток каждой из них отходит по направлению к окологлоточной коннективе, делает несколько изгибов, а затем поворачивает латерально и в виде нейрита уходит из ганглия, направляясь несколько назад. В начальной своей части, у места отхождения от клеточного тела, этот отросток отдает большое количество боковых ветвлений, которые разветвляются и распространяются в ганглии на значительном протяжении. По выходе из ганглия нейрит удастся проследить на большом расстоянии, причем он сохраняет довольно постоянную толщину. Теряется этот отросток у стенки кожно-мышечного мешка.

Никаких органов, кроме мышц кожного мешка, нет в тех участках тела, куда направляются эти нейриты. Таким образом, остается заключить, что здесь мы имеем дело с эффекторными нейронами, расположенными в окологлоточных ганглиях, относящихся к внутренностному отделу нервной системы, но отсылающими свои нейриты к соматическим мышцам. Иначе говоря, мы видим здесь пример иннервации соматических мышц отделами вегетативной нервной системы.

Исследования А. А. Заварзина (¹, ²) показали, что многие запутанные и неясные вопросы морфологии, в частности, вопрос о взаимоотношениях вегетативного и соматического отделов нервной системы, становятся понятными при более широком эволюционном подходе к ним. Приведенные данные могут служить подтверждением справедливости этих положений.

Молотовский
государственный медицинский институт

Поступило
27 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Заварзин, Арх. биол. наук, 45, в. 2 (1937). ² А. А. Заварзин, Очерки по эволюционной гистологии нервной системы, 1941. ³ Л. А. Орбели, Лекции по физиологии нервной системы, 1935. ⁴ С. И. Плотникова, Сравнительной морфологии вегетативной нервной системы. К иннервации пищеварительного канала Aeschna, Диссертация, 1949. ⁵ A. de Quatrefages, Ann. Sci. Nat., Ser. 3, 8 (1847). ⁶ T z e T u a n C h e n, J. Comp. Neurol., 80, No. 2, 191 (1944).

Член-корреспондент АН СССР Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ и В. В. КОТЕЛЕВ

ВЛИЯНИЕ ПОЧВЕННЫХ БАКТЕРИЙ НА УСВОЕНИЕ РАСТЕНИЯМИ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Мы установили, что почвенные микроорганизмы, особенно обитатели прикорневой зоны, оказывают большое влияние на поступление в растения некоторых органических и минеральных веществ. Было показано, что высшие растения поглощают корнями сложные органические соединения (¹, ²). Эти соединения поступают в растения более энергично в присутствии некоторых видов бактерий, чем в условиях стерильного опыта (³). В. В. Котелев и А. И. Гаркавенко (⁴), пользуясь методом меченых атомов показали то же самое в отношении неорганических солей фосфорной кислоты. Г. М. Шавловский (⁶) тем же методом установил факт передачи микробными клетками некоторых метаболитов растениям.

В настоящем сообщении мы приводим результаты дальнейших исследований по выявлению роли микробов в питании растений. В качестве объекта были взяты неорганические соединения фосфора (радиоактивный Р³²). В первой серии опытов была поставлена задача выявить, какие соединения фосфора, органические или неорганические, поступают в растения. Для этого был разработан способ разделения органических соединений от неорганических при помощи бумажной хроматографии. Опыты показали, что минеральные соли фосфорной кислоты остаются в нижней части в виде полосы на хроматографической бумаге, а органические соединения фосфора устремляются вверх, образуя широкую полосу. Это хорошо видно на радиоавтоматограмме (рис. 1).

Мы выращивали ячмень в стерильной и нестерильной почве (чернозем), куда предварительно был внесен меченый суперфосфат с активностью 10 мк/г, приготовленный по методу Кузина (⁵). После 10—15-суточного роста растения вынимались, корни тщательно отмывались водой, высушивались до абсолютно сухого веса и размалывались в порошок. Из порошка производилось экстрагирование фосфатов. Навеска в 2 г помещалась в колбу, заливалась 50 мл 3 н NH₃, колба закрывалась пробкой и хорошо взбалтывалась в течение 24 часов. Экстракт отфильтровывался, упаривался до 3—4 мл, получалась густая, клейкая масса, которая и наносилась на хроматографическую бумагу по 0,2 мл (5 раз с подсушиванием). Растяжение велось в растворителе Домана и Кагана. После растяжения проводилось радиоавтоматографирование 15 дней на рентгеновской пленке X. Как видно из радиоавтоматограммы (рис. 2), растения, выросшие в нестерильной почве, имели органический фосфор в ином составе, чем в условиях стерильного роста. В последней серии опытов мы изучали влияние отдельных видов почвенных бактерий на усвоение и синтез фосфорных соединений растениями. Растения (ячмень) выращивались в стерильных субстратах (в питательном растворе, песке и в почве), содержащих радиоактивный фосфор. В сосуды вносились чистые культуры бактерий — в одних случаях азотобактер (*Azotobacter chroococcum* шт. 53), в других — неспороносные бактерии (1п, 2п, Б14, 125, 151А, 10А), выделенные из рисосферы кукурузы в Молдавии.

Анализ растений производился на 17 сутки роста. Учитывалось общее

количество радиоактивного фосфора по числу импульсов в минуту на 1 г сух. массы растений. Затем определялся воднорастворимый фосфор, липо-

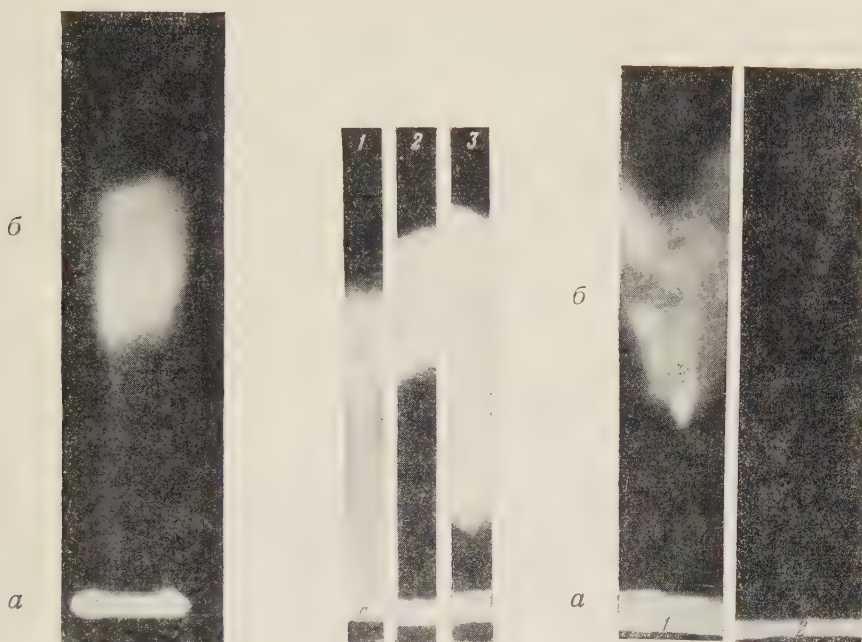


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Радиохроматограмма. Распределение фосфора: а — неорганический, б — органический

Рис. 2. Радиохроматограмма. а — фосфор неорганический, б — органический. 1 — фосфор в почве (стерильной), 2 — растения выросли в стерильной почве, 3 — растения выросли в нестерильной почве

Рис. 3. Радиохроматограмма. Распределение неорганического (а) и органического (б) фосфора в тканях растения (ячмень), выросшего в стерильном песке: 1 — в присутствии азотобактера, 2 — без него

идный фосфор, белковый фосфор и анализировался аминокислотный состав хроматографией на бумаге. Учет воднорастворимого фосфора производился следующим способом: 100 мг сухой порошковидной массы растений экстрагировались 25 мл дистиллированной воды при кипячении в течение 1 часа. Раствор фильтровался. В фильтрате определялся P_{32} по числу импульсов в мин. в 1 мл.

Липоидный фосфор определялся в осадке на фильтре. Для этого осадок экстрагировался 96%-м спиртом при 40—50° в течение 4 час. Спиртовой раствор фильтровался и в фильтрате определялась радиоактивность по числу импульсов в 1 мин. на 1 мл.

Белковый фосфор оставался на фильтре в осадке при фильтрации спиртового экстракта. Осадок промывался горячим спиртом с 1%-й HCl, затем

Таблица 1

Влияние почвенных бактерий на усвоение радиоактивного фосфора растениями (ячмень).
Опыты в песке

Заражение бактериями	Имп/мин на 100 мг сух. растений	Усвоено P_{32} в %	Фракция фосфатов в имп/мин на 100 мг ткани		
			воднорастворим.	липоид.	белков.
Контроль (без бактериализации)	300	0,7	375	450	1700
151A	3830	1,4	475	575	2300
125	4300	1,3	578	675	3100
B14	—	1,2	650	710	2900
10A	2800	0,8	300	400	200

водой, просушивался и в нем определялся радиоактивный фосфор по импульсам в минуту на 10 мг массы. Результаты этих анализов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, разные культуры бактерий оказывают различное по силе действие на поступление фосфора и синтез из него фосфорных соединений. Наиболее активны культуры № 151А, № 125 и Б14, слабо активна

культура 10А, некоторые бактерии вообще не оказывают влияния на усвоение растениями фосфора.

Из радиохроматограммы (рис. 3), на которой приведены данные анализа растений, выросших в присутствии азотобактера видно, что количество органического фосфора в тканях растений в этих случаях значительно больше, чем в растениях, выросших в сосудах без бактерий.

Определенный интерес представляют данные анализа растений на аминокислотный состав. Аминокислоты определялись методом бумажной хроматографии. Для этого навеска в 500 мг сухой массы растений заливалась 25 мл 70% спирта, экстрагировалась 4 часа при 45°, фильтровалась. Фильтрат выпаривался до 1—2 мл и наносился на хроматографическую бумагу. Хроматографирование велось в смеси: бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Результаты данных опытов приведены в табл. 2.

На радиохроматограмме (рис. 4) представлены данные опыта с двумя культурами бактерий (1п и 2п). Как видно из таблицы и радиохроматограммы, в присутствии бактерий поступление и накопление аминокислот в тканях растений

Рис. 4. Хроматограмма аминокислотного состава растений ячменя в песчаной культуре. 1 — небактеризованные растения, 2 — растения, бактериализованные культурой В. sp. 1 п, 3 — растения, бактериализованные штаммом В. sp. 2 п. а — лизин б, в — аспарагин и аспарагиновая кислота; г — серин; д — гликокол; е — глутаминовая кислота; ж — аланин

иное, чем в контроле, в условиях стерильного роста. Это различие не только количественное, но и качественное. В контрольных проростках ячменя не удастся вовсе выявить серин, гликокол, аланин, валин, цистин или они обнаруживаются в виде следов, причем не всегда. Тогда как в присутствии бактерий они обнаруживаются в большем или меньшем количестве, в зависимости от культуры бактерий. Разные культуры бактерий оказывают различное влияние на образование аминокислот. В наших опытах культуры № 125 и 151А способствуют накоплению в тканях растений глутаминовой кислоты, а бактерии 1п и 2п — аланина, лизина и аспарагина.

В опытах, проведенных в тех же условиях, но не в песке, а в почве (тяжелосуглинистый мощный черпозем Молдавской ССР) эффективность бактерий тоже заметно сказывалась на усвоении и накоплении органических соединений в растениях. Однако количественные соотношения и качественное разнообразие аминокислот в тканях иное, чем в песчаных культурах. В проростках ячменя, выросшего в присутствии бактерий (1п, 2п) не были обнаружены ни лизин, ни аланин, найдены лишь следы аспарагина и гликокола.

Влияние бактерий на аминокислотный состав в тканях растений

Заражение бактериями	Вес мг абс- сух. растения	Усвоено р ₂ на 100 г ткани	Аминокислоты								
			лизин	аспарагин	аспар. к-та	серин	гликокол	глутамин. к-та	аланин	цистин	валин
Контроль (без бак- териза- ции)	545	465	++	+	+	—	—	—	—	—	—
1п	573	700	++++	++++	+++	+++	±	±	++	—	—
2п	710	786	+++	++	++	++++	+	—	+++	—	—
125	—	—	±	—	—	+++	++++	++++	±	+	+
151A	—	—	+	++	++	++	—	+++	±	±	±

Примечание: ++++ очень интенсивная окраска; +++ интенсивная окраска, ++ окраска умеренная, + слабая окраска, ± заметная окраска, — нет аминокислоты.

Приведенные в работе данные позволяют заключить, что бактерии, обитающие в прикорневой зоне, оказывают большое влияние на процессы питания растения. Это влияние может быть весьма различное количественно и качественно, в зависимости от вида бактерий и их жизнедеятельности, а также и от состава и свойства субстрата, на котором развиваются растения.

Поступило
10 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Красильников, Журн. общ. биол., 8, № 1 (1947). ² Н. А. Красильников, ДАН, 79, № 6 (1951). ³ Н. А. Красильников, А. П. Беззубенкова, ДАН, 101, № 6 (1955). ⁴ В. В. Котелев, А. И. Гаркавенко, Изв. Молд. Фил. АН СССР, № 1, 15 (1951). ⁵ А. М. Кузин, Меченые атомы в исследованиях по сельскому хозяйству, М., 1954. ⁶ Г. М. Шавловский, ДАН, 95, № 5 (1954).

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. Г. АЛЕКСАНДРОВ и А. В. ДОБРОТВОРСКАЯ

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ И МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СУЩНОСТИ
ТЫЧИНКИ ЦВЕТКА ПОКРЫТОСЕМЕННЫХ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 VI 1956)

Развитие наших представлений о морфологии цветка покрытосеменных растений тесно связано с историей учения о происхождении цветка. Относительно же происхождения цветка в последнее время выдвинут ряд гипотез, среди которых наиболее известны две — стробильная и теломная. Согласно первой гипотезе тычинку, например, следует рассматривать как микроспорофилл, согласно второй — микроспорангиефор. Стробильная гипотеза принадлежит к группе так называемых фолиарных гипотез, объединяемых одной общей точкой зрения на цветок как орган, все части которого представляют собой видоизмененные в той или другой степени листовидные образования. С позиций теломной гипотезы цветок рассматривают как результат соединений в соответствующие синтеломы стерильных и фертильных ответвлений теломы. В общем следуя теломной гипотезе, все части цветка должны быть осевого (стеблевого), а не листового (аппендикулярного) происхождения. По мнению сторонников теломной гипотезы признаки теломного происхождения цветка в особенности очевидны в организации тычинки большинства современных цветковых растений. Так, нормальный, состоящий из четырех гнезд (микроспорангиев), пыльник по теломной гипотезе есть синангий, составленный из четырех фертильных ответвлений теломы.

Дифференциация тычинок из зачатков конуса нарастания цветка описана очень обстоятельно еще с середины прошлого столетия (см. работы Челяковского, Варминга и др.). Все эти исследователи, начиная с Ал. Брауна и Гёте, рассматривали тычинку как листовидный орган, как результат соответствующего метаморфоза листа в филогенетической перспективе. В пользу этой концепции в науке накоплен громадный и разнообразный фактический материал, фолиарная точка зрения до последнего времени была господствующей и может быть названа классической.

Однако, как показали исследования над дифференциацией тычинок у некоторых растений, процесс возникновения тычинок далеко не всюду одинаков и нередко осуществляется вне конуса нарастания цветка. Дифференциация тычинки из бугорка конуса нарастания, вначале, повидимому, совершенно подобного листовому бугорку, уже тем самым обуславливает не только возможность, но даже необходимость некоторого параллелизма в развитии как листа, так и тычинки. Возникновение тычинки не из конуса нарастания, а из меристематических очагов, образующихся в тканях таких органов, как, например, лепесток, не обязательно должно сопровождаться параллельным листу путем развития. Но при всем различии характера дифференциации того и другого типа тычинки в конечном итоге создается орган одинакового биологического назначения и одной и той же морфологической значимости — микроспорангиефор.

Задача настоящего сообщения показать некоторые этапы в формировании тычинок нелистовидного типа.

Очень удобным объектом для показа развития обнаруженного нами типа

тычинки являются цветки мальвовых, рассматриваемые в различных состояниях развития. Цветки всех представителей этого семейства характеризуются тем, что между внутренним кругом околоцветника (лепестками) и гинецеем (завязью со столбиком) расположено трубчатое образование, несущее тычинки. Так как на этой трубке в той или иной мере изобильно размещены тычинки, то этот орган цветка мальвовых называют тычиночной или андроцейной трубкой. До сих пор считалось общепризнанным, что тычиночная трубка есть результат срастания тычиночных нитей, но более тщательные исследования показали несколько иную морфологическую сущность этого образования. Тычиночная трубка образована выростами базальной части лепестков, той зоны их, где лепестки спаяны в общее кольцо. Вследствие последнего обстоятельства вырост образуется трубчатым.



Рис. 1

Как известно ⁽³⁾, у мальвовых пыльники тычинок монотэковые, т. е. состоят из одного пыльцевого мешка, в противоположность так называемым нормальным тычинкам, с двумя пыльцевыми мешками — дитэковым (причем нормально каждый пыльцевой мешок разделен перегородкой на два гнезда).

Образование тычинок на тычиночной трубке прекрасно описано Пейэ⁽⁷⁾. На рис. 1 в левом верхнем углу изображен фрагмент в виде ряда новообразующихся тычинок на тычиночной трубке лаватеры (*Lavatera Olbia*) по Пейэ. Новообразование тычинки начинается бугорком, возникающим в месте отхождения молодой тычиночной трубки от кольца, состоящего из сросшихся базальными частями лепестков. По мере роста тычиночной трубки продвигается и дифференциация тычинки: сначала бугорок или зачаток тычинки удваивается (дедублирует), затем начинает обособляться пыльник в каждой обособившейся половинке зачатка, в пыльниках происходит образование двух пыльцевых гнезд и под конец вырастает тычиночная нить, выносящая каждый пыльник над поверхностью трубки. Как видно, по всем деталям образования, тычинки, возникающие на тычиночной трубке мальвовых, согласно

описанию Пейэ, должны быть с монотэковыми пыльниками. Ясно также, что зачатки таких тычинок возникают не на конусе нарастания цветка, а в отдельности от зачатков гинецея (над конусом нарастания).

На рис. 1 изображены тычиночные трубки гётеи (*Goethea Mascaiana*): слева — бутона, справа — цветка перед распусканием (собраны из оранжереи Ботанического института АН СССР). Тычинки на тычиночной трубке гётеи образуются в очень ранней стадии развития цветка: в еще нераскрывшемся и далеко еще не выросшем бутоне тычинки вполне оформились, с крупными и близкими к созреванию пыльниками. Перед распусканием цветка тычиночная трубка гётеи, как и большинства мальвовых, сильно разрастается в длину (рис. 1 — справа), причем процесс образования тычинок на ней не прекращается. Несомненно, раскрытие цвета подготавливается

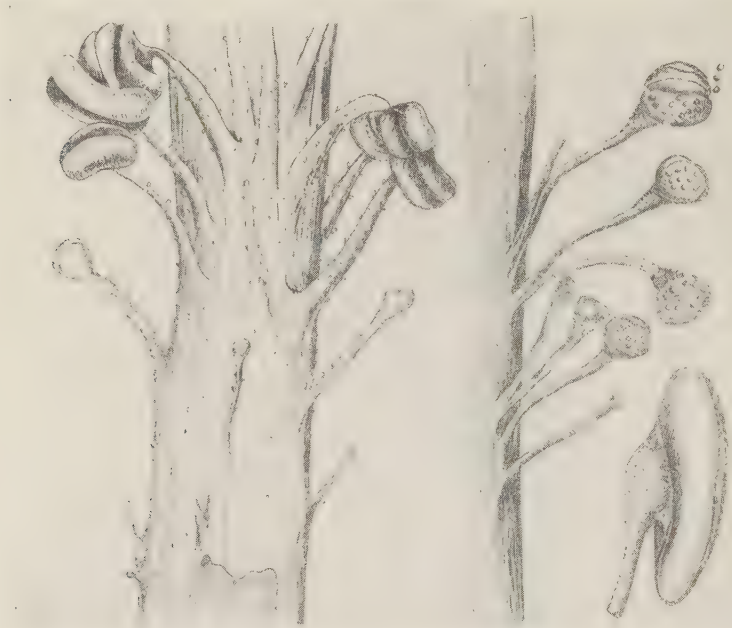


Рис. 2

суммою физиологических процессов, развертывающихся и завершающихся в растительном организме. В частности, у мальвовых перед раскрыванием цветка пыльники тычинок не только созрели, но раскрываются, пыльца высыпается и готова к опылению. Это будут тычинки первой очереди. Они образуют густую массу на верхнем конце тычиночной трубки, как это видно на нашем рис. 1 — слева. Численно таких тычинок образуется очень много. Так, по Пейэ, на молодой тычиночной трубке в бутоне лаватеры возникает до 160 вполне готовых к опылению тычинок.

Кроме тычинок первой очереди, образующих перед распусканием цветка вначале весьма компактную почти сферическую группу, в базальной части тычиночной трубки продолжают дифференцироваться почти до самого конца периода цветения тычинки второй очереди, путь формирования которых несколько иной, нежели тычинок первой очереди и тем более тычинок, дифференцирующихся на конусе нарастания цветка. Начало образования нового типа тычинок видно на рис. 1 справа, а при большем увеличении на рис. 2, слева, где изображена базальная часть тычиночной трубки того же цветка гётеи, что и на рис. 1 справа. Описываемый нами новый тип тычинки начинается бугорком, возникающим из периферических тканей тычиночной трубки. Бугорок, постепенно вытягиваясь, вырастает в трихомоподобное

образование, на верхушке которого формируется пыльник. Следовательно, при образовании нового типа тычинки сначала дифференцируется и вырастает тычиночная нить, пыльник же завершает процесс дифференциации тычинки. Образование тычинок первой очереди на тычиночной трубке мальвовых происходит иначе (рис. 1, в левом верхнем углу): сначала из бугорка дифференцируется пыльник, а затем уже — тычиночная нить. Затем тычинки первой очереди, образующиеся в замкнутом пространстве влажной атмосферы бутона, еще нераскрывшегося, при всей многочисленности, построенные, повидимому, все совершенно одинаково и содержат каждая значительное и, возможно, одинаковое количество пыльцы. Тычинки же, начавшие свое развитие как трихомоподобные образования, чем позднее возникают, тем менее полно дифференцируются, число пыльцевых зерен в пыльниках их становится все меньше. Возможно, распускание цветка приводит к резкому изменению состояния влажности воздуха около базальной части тычиночной трубки, где возникают новые тычинки, при сильно изменившихся при этом условиях освещения. Это является причиной понижающейся активности дифференциации тычинки нового типа. На рис. 2, справа, изображена часть основания тычиночной трубки алтеи лекарственной (*Althaea officinalis*) с новообразующимися трихомоподобными тычинками в различных состояниях развития. Верхняя тычинка не только вполне сформирована, но пыльник раскрыт и из него высыпаются микроспоры. Нижерасположенные тычинки представляют несколько различных ступеней развития этого органа, причем самая нижняя незначительно отличается своей организацией и обликом от многоклеточного волоска — эмергенции или трихомы. В общем такие тычинки, оформленные в достаточной мере определенно, несколько напоминают спораносцы некоторых низших грибов с их спорангиями.

В правом нижнем углу рис. 2 изображен один из пыльников тычинки трихомоподобного происхождения той же алтеи лекарственной, но возникший раньше тычинок с округлыми пыльниками. Мы выше уже указывали, что при образовании трихомоподобных тычинок позже возникшие тычинки в своей дифференциации отстают от более ранних, останавливаясь в этом отношении как бы на промежуточных стадиях развития вполне полноценно выявленного органа. Все такие тычинки монотэковые.

Только что описанный путь образования тычинок не ограничивается лишь мальвовыми. Мы наблюдали такой же процесс в цветочных бутонах различных *Columniferae*, у некоторых *Myrtales*, *Tubiflorae*. Следует с этой точки зрения исследовать развитие цветка всех спайнолепестных.

Итак, кроме нормального общепризнанного пути развития тычинок из соответствующих бугорков или зачатков конуса нарастания цветка, тычинок листовидной природы с дитэковыми пыльниками в природе существует еще по крайней мере два пути образования тычинок с монотэковыми пыльниками и трихомоподобной природы по своему происхождению. Тогда как тычинки первого типа можно называть микроспорофиллами, тычинки второго типа следует отнести к категории микроспорангиефоров, вне какого-либо отношения к теломной гипотезе происхождения цветка. Вообще же термин микроспорангиефор, вполне приемлем для общей характеристики морфологической природы всякой тычинки.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Goethe, Versuch die Metamorphose der Pflanzen zu erklären, Stuttgart, 1790.
- ² K. Goebel, Organographie der Pflanzen, Jena, 1928—1933. ³ K. Schumann, Malvaceae, в кн.: A. Engler und K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, III Teil, 6 Abt., Leipzig, 1895. ⁴ E. Warming, Ann. des sci. nat., Botanique, 6 Sér., 5, 1 (1878). ⁵ L. Velenovsky, Vergleichende Morphologie der Pflanzen, Prag, 1905—1914. ⁶ R. Wettstein, Handbuch der systematischen Botanik, Leipzig u. Wien, 1935. ⁷ J. B. Payer, Traité d'organogénie comparée de la fleur, Paris, 1857.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. М. ПОЛТАРЕВ и А. Ф. ШУЛЫНДИН

**ФОРМИРОВАНИЕ СВЕТОВОЙ СТАДИИ У РАСТЕНИЙ
МЕЖВИДОВЫХ ГИБРИДОВ ПШЕНИЦЫ**

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 31 V 1956)

Световая стадия является вторым после стадии яровизации физиологически необходимым этапом в цикле индивидуального развития однолетних растительных организмов. У озимых сортов пшеницы в историческом развитии под влиянием экологических условий среды обитания выработалась более длинная световая стадия, чем у яровых форм пшеницы того же района. При завершении стадии яровизации в осенний период озимые сорта, имеющие продолжительную световую стадию, не могут развиваться в условиях короткого дня осени, при зимних продолжительных оттепелях и рано весной, что обеспечивает растениям повышенную устойчивость к морозу в зимний и ранневесенний периоды (1-3).

Таблица 1

Запаздывание колошения растений межвидовых гибридов F_2 по сравнению с колошением на непрерывном дне

Сорта и гибриды	Продолжительность дня		
	естеств. день	14-час.	10-час.
Одесская 3 × Народная	13	20	28
Гордеиформе 142b/7 × Лю- тисинс 17	5	14	22
Алабасская × Гордеифор- ме 142b/7	19	22	30
Одесская 3	13	21	колош. нет
Алабасская	12	17	то же
Ферругинеум 1239	14	22	" "
Народная	5	15	" 22 "

В агробиологической науке до сих пор остается незатронутым вопрос о характере наследования и формирования продолжительности световой стадии у межвидовых гибридов пшеницы, родительские формы которой существенно различаются по этому свойству. В нашей работе (4) поставлена задача получить озимую твердую пшеницу, хорошо зимующую в условиях Харьковской области. В скрещиваниях использовались сорта мягкой озимой пшеницы с продолжи-

тельной световой стадией и яровые твердые пшеницы с более короткой стадией. Начиная с первого поколения, гибриды выращивались при осеннем посеве и воспитывались в направлении озимого образа жизни. В F_2 и F_3 обычно идет процесс расщепления гибридного потомства на формы исходных видов с образованием большого многообразия по морфологическим и физиологическим признакам. Во втором поколении ботаническую принадлежность растений до момента их колошения невозможно определить, поэтому изучение световой стадии в F_2 производилось без определения ботанического вида гибридов. Начиная с F_3 , световая стадия изучалась отдельно у групп твердых и мягких пшениц. Семена родительских сортов и гибридов перед посевом яровизировались более 50 дней при температуре 0—2°.

Изучение световой стадии проводилось: 1) при непрерывном дне, — в почное время растения освещались 500-вт лампами (из расчета 1 лампа на 1 м², установленная на высоте 80 см от растений); 2) на естественном дне; 3) на укороченном до 14 часов дне и 4) на укороченном до 10 часов дне.

Дополнительное освещение и затенение посевов производилось специальными ящиками с момента появления первых всходов — от 3 V до 25 VI 1955 г., когда в опыте круглосуточного освещения основная масса растений выколосилась, а на укороченном дне выявилась четкая разница в задержке колошения. Результаты исследования второго поколения гибридов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что яровая твердая пшеница Народная, имеющая наиболее продолжительную световую стадию из твердых пшениц, во всех вариантах опыта выколосилась. Озимые сорта мягкой пшеницы (Одесская 3, Алабасская, Ферругинеум 1239) в отличие от яровой

Таблица 2

Запаздывание колошения растений межвидовых гибридов F_3 по сравнению с колошением на непрерывном дне

Сорта и гибриды	Вид	Продолжительность дня		
		естеств. день	14-час.	10-час.
Пименка × Народная	Tr. vulgare	15	23	28
	Tr. durum	14	19	27
Пименка × Красавица Кабарды	Tr. vulgare	12	колош. нет	колош. нет
	Tr. durum	11	19	22
Алабасская × Гордеиформе 1426/7	Tr. vulgare	9	19	колош. нет
	Tr. durum	15	23	" "
Лютесценс 17 × × Аранданы	Tr. vulgare	8	колош. нет	" "
	Tr. durum	16	21	" "
Одесская 3 × Красавица Кабарды	Tr. vulgare	14	22	" 35
	Tr. durum	12	16	25
Одесская 3 × Народная	Tr. vulgare	19	29	колош. нет
	Tr. durum	18	21	" "
Лютесценс 17 × × Гордеиформе 1426/7	Tr. vulgare	18	40	" "
	Tr. durum	18	21	" 31
Одесская 3	Tr. vulgare	13	21	колош. нет
Народная	Tr. durum	5	15	22

пшеницы Лютесценс 17 с полуозимой твердой пшеницей Гордеиформе 1426/7 по длине световой стадии оказался сходным с яровой твердой пшеницей. Результаты исследования третьего поколения гибридов приводятся в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что у разных гибридов F_3 , в зависимости от наследственных особенностей родительских сортов и условий выращивания, формирование световой стадии происходит неодинаково. У гибрида Пименка × Народная наблюдается небольшой сдвиг в сторону удлинения световой стадии в сравнении с яровым родителем и гибридами F_2 . Также во всех вариантах освещения выколосились растения твердой и мягкой гибридных пшениц скрещивания Одесская 3 × Красавица Кабарды. Однако у этого гибрида при 10-час. дне удлинение световой стадии выражено более отчетливо.

У растений гибридов Алабасская × Гордеиформе 1426/7, Одесская 3 × Народная продолжительность световой стадии укладывается в норму озимого сорта Одесская 3.

У гибридов Пименка × Красавица Кабарды, Лютесценс 17 × Аранданы мягкие пшеницы на 14- и 10-час. дне выколосились. Здесь мы встречаемся с фактом более сильной реакции гибридных мягких пшениц на укороченный день, чем даже у озимых родительских сортов, у которых обычно колошение отсутствует только при 10-час. дне.

Растения твердой пшеницы всех гибридов, за исключением F_3 Алабасская × Гордеиформе 1426/7 с повышенными требованиями к продолжительности дня, формируют световую стадию медленнее, чем растения мягкой пшеницы. Озимые гибридные твердые пшеницы всех скрещиваний отличаются от яровой пшеницы Народной удлиненной световой стадией. У гибридов Алабасская × Гордеиформе 1426/7, Одесская 3 × Народная твердые пше-

ницы реагируют на укороченный день аналогично растениям озимых сортов Одесская 3 и Ферругинеум 1239. Этот факт указывает на возможность получения в F_3 межвидовых гибридов твердой озимой пшеницы с продолжительностью световой стадии равной сортам озимой мягкой пшеницы.

В F_4 исследовалось 24 семьи (линии) четырех гибридов. Линии, приблизительно равные по длине световой стадии, объединены в группы (табл. 3).

Таблица 3

Запаздывание колошения растений межвидовых гибридов F_4 по сравнению с колошением на беспре-
рывном дне

Сорта и гибриды	Число линий	Вид	Продолжительность дня		
			естеств. день	14-час.	10-час.
Алабасская X	3	Tr. vulgare	15	27	колош. нет
X Народная	3	Tr. durum	15	24	34
	3	"	18	29	колош. нет
Ферругинеум	2	Tr. vulgare	13	26	" 33 "
1239 X ор-	1	Tr. durum	16	21	" 33 "
деиформе	1	" "	12	17	колош. нет
142/17					
Алабасская X	3	Tr. vulgare	13	24	33
X Мелянопус	4	Tr. durum	11	24	38
69	2	"	14	22	колош. нет
Одесская 3 X	2	Tr. vulgare	18	29	38
X Меляно-	2	"	12	колош. нет	колош. нет
пус 69	1	Tr. durum	14	20	29
Одесская 3		Tr. vulgare	13	21	колош. нет
Народная		Tr. durum	5	15	22

Разница в реакции на укороченный день твердых и мягких пшениц в F_4 выражена уже относительно слабо. Как среди твердых, так и среди мягких пшениц имеются семьи, резко различающиеся по характеру световой стадии: одни из них по продолжительности световой стадии приближаются к озимому родителю, другие занимают промежуточное положение между озимыми и яровыми сортами.

В F_5 изучалось 29 линий, выделенных из четырех гибридов (табл. 4).

Как показывают данные табл. 4, в пределах каждой гибридной комбинации ли-

нии значительно различаются по продолжительности световой стадии.

У гибрида F_5 Ферругинеум 1239 X Гордеиформе 1426/7 формы мягкой пшеницы оказались более требовательными к свету, чем озимый родительский сорт. Гибридные растения не выколосились на 10- и 14-час. дне. Следует отметить любопытный факт, что все эти формы имеют очень короткую стадию яровизации, почти равную полуозимому родителю твердой пшеницы: 16—19 дней.

У твердых озимых пшениц этого гибрида, за исключением линии № 1, световая стадия занимает промежуточное положение между родителями. Линии №№ 3 и 4 твердой пшеницы гибрида Алабасская X Народная характеризуются очень продолжительной световой стадией. Их растения не способны колоситься даже на 14-час. дне.

Приведенные экспериментальные материалы позволяют сделать следующие выводы.

У гибридов озимых мягких пшениц с яровыми твердыми пшеницами в первом поколении обычно доминируют короткая стадия яровизации и короткая стадия световая над длинными стадиями. Гибридные растения при весеннем посеве могут нормально колоситься и при осеннем посеве относительно удовлетворительно зимовать. Во втором поколении гибридные растения по реакции на укороченный день стоят близко к яровым родительским сортам.

В третьем поколении гибридов уже появляются семьи твердой и мягкой пшениц с продолжительностью световой стадии, равной сортам озимой мягкой пшеницы.

В F_4 и F_5 основная масса линий имеет длину световой стадии, равную озимым пшеницам, или промежуточную между родителями. При этом нередко встречаются формы твердой и мягкой пшениц, более требовательные к свету, чем озимые сорта.

Длинная световая стадия у гибридных растений быстрее формируется в группе мягкой пшеницы, и, наоборот, медленнее создается у растений

твердой пшеницы. Объясняется это тем, что в группе мягких пшениц под воздействием внешней среды и гибридизации происходит процесс восстановления продолжительной световой стадии, нарушенной при скрещивании.

Таблица 4

Запаздывание колошения растений межвидовых гибридов F₂ по сравнению с колошением на непрерывном дне

Сорта и гибриды	№ линий	Вид	Продолжительность дня		
			естеств. день	14-час.	10-час.
Алабасская × Народная	1	Tr. vulgare	19	27	32
	2	" "	16	21	колош. нет
	3	" "	11	26	" "
	4	" "	9	29	" "
	1	Tr. durum	14	27	32
	2	" "	15	27	39
	3	" "	16	колош. нет	колош. нет
	4	" "	18	" "	" "
Ферругинеум 1339 × Гор- днiforme 1426/7	1	Tr. vulgare	11	24	" "
	2	" "	0	колош. нет	" "
	3	" "	13	" "	" "
	4	" "	15	" "	" "
	5	" "	16	" "	" "
	1	Tr. durum	5	14	22
	2	" "	14	19	29
	3	" "	11	19	38
Алабасская × Меляно- пус 69	4	" "	14	17	колош. нет
	1	Tr. vulgare	11	23	35
	2	" "	11	18	колош. нет
	3	" "	16	21	" "
	4	" "	17	22	" "
	1	Tr. durum	4	16	33
	2	" "	14	24	32
	3	" "	16	18	40
Одесская 3 × Меляно- пус 69	4	" "	14	20	колош. нет
	1	Tr. vulgare	11	16	33
	2	" "	11	21	33
	3	" "	26	30	43
	4	" "	10	13	колош. нет
	1	Tr. vulgare	13	21	" "
	2	Tr. durum	5	15	22
	3	" "	" "	" "	" "

По группе твердой пшеницы продолжительная стадия создается вновь и поэтому процесс ее создания идет более медленными темпами.

Изучение стадийного развития гибридов позволяет генетику и селекционеру более активно управлять процессами формирования длины вегетационного периода, зимостойкости и другими признаками у вновь создаваемых растений.

Институт генетики и селекции
Академии наук УССР

Поступило
30 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Д. Лысенко, Стадийное развитие растений, 1952. ² В. И. Разумов, Среда и особенности развития растений, 1954. ³ А. К. Федоров, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1954). ⁴ А. Ф. Шульгин, Журн. общ. биол., 15, № 5 (1954).

Л. А. МАТИНЯН

ПОСЛЕДСТВИЯ ПЕРЕРЕЗКИ ЗАДНЕЙ ПОЛОВИНЫ СПИННОГО МОЗГА У ЧЕРЕПАХ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 3 V 1956)

До настоящего времени оставались не изученными последствия перерезки задней половины спинного мозга и динамика восстановления функций у таких животных, у которых впервые возникают все те свойственные млекопитающим морфологические дифференциации проводящих систем спинного мозга, которые имеются у млекопитающих⁽²⁾. Решение этого вопроса представляет интерес для понимания механизмов компенсаторной деятельности центральной нервной системы.

В целях изучения характера нарушений, вызванных указанной операцией, а также изучения динамики развития компенсаторных приспособлений, был использован ряд тестов физиологических исследований. Последние проводились сначала на 16 здоровых взрослых и 4 молодых пресноводных черепахах (*Clemmys Caspica*, *Caspica*), а в дальнейшем — после поперечной перерезки задней половины спинного мозга между VIII шейным и I грудным позвонками.

У взрослых черепахах поперечная перерезка задней половины спинного мозга вызывала неглубокие и сравнительно быстро проходящие нарушения чувствительных функций организма ниже уровня перерезки. Это выражается в резком повышении рефлекторной возбудимости нижней половины щита и задних лапок. Непосредственно после операции и в первые 3—8 дней после нее на малейшее механическое, электрическое и термическое воздействие, на слабое сдавливание или укол лапки, хвоста, на прикладывание пробирки с теплой водой (30—35°) к коже наблюдается бурная двигательная реакция обеими задними лапками. Аналогичная реакция получается и в случае механического раздражения задней половины брюшной чувствительной линии. В первые 2—3 дня как при указанных, так и при более сильных раздражениях задних лапок черепахи очень слабо реагируют движениями передних лапок и головы. Наряду с повышением чувствительности задних лапок наблюдается также и незначительное снижение силы их рефлекторного мышечного сокращения, ускорение времени расслабления, расстройство локомоции. Оно выражается в том, что черепахи задние лапки часто кладут не подошвенной, а тыльной стороной. При укладывании спиной вниз им не удается осуществить рефлекса перевертывания, а плавание осуществляется лишь при помощи передних лапок. На 3—4 день после операции восстанавливается проводимость спинного мозга: теперь при раздражении задних лапок можно наблюдать защитное флексорное сокращение не только задних, но и передних лапок при одновременном втягивании головы внутрь щита, как в норме. В этой фазе восстановления функций черепахи при ходьбе очень редко кладут задние лапки тыльной стороной. В дальнейшем порог рефлекторной возбудимости задних лапок на электрический ток снижается до нормы. К 7—8 дню после операции черепахи, перевернутые спиной вниз, могут осуществить рефлекс перевертывания, а

при плавании пользуются также и задними лапками. К этому времени оперированных черепах трудно отличить от нормальных.

В качестве примера в табл. 1 приводим результаты опытов, полученных на взрослой черепахе. Как видно из таблицы, после поперечной перерезки задней половины спинного мозга понизился порог рефлекторной возбудимости задних лапок, несколько снизилась сила рефлекторного сокращения мышц конечностей, укоротилось время расслабления. На 5 день после операции указанные расстройства компенсировались: восстановились нормальные величины. Со стороны передних лапок после операции заметных изменений не наблюдается. После поперечной перерезки спинного мозга больше половины его диаметра наблюдались глубокие моторные, сенсорные и вегетативные нарушения, которые не компенсировались в течение четырех месяцев. Мы здесь имеем дело с пределом пластичности при указанной форме хирургического повреждения спинного мозга.

Таблица 1

Величины порога рефлекторной возбудимости, рефлекторного сокращения и времени расслабления скелетных мышц черепахи в норме и после операции. Черепаха № 26, самец, вес 800 г

Дата	Передние лапки						Задние лапки					
	Правая			Левая			Правая			Левая		
	порог в см	сила рефлекторного мышечного сокращения в г	время расслабления в сек.	порог в см	сила рефлекторного мышечного сокращения в г	время расслабления в сек.	порог в см	сила рефлекторного мышечного сокращения в г	время расслабления в сек.	порог в см	сила рефлекторного мышечного сокращения в г	время расслабления в сек.
1955 г.												
30 IX	13,5	800	49	13	800	54	14	1300	60	14,5	1300	64
1 X	13	800	46	13,5	800	50	14	1300	63	14	1300	67
3 X	13,5	800	50	13	800	48	14,5	1300	68	13,5	1200	59
	Произведена поперечная перерезка задней половины спинного мозга между VIII шейным и I грудным позвонками											
3 X												
4 X	12,5	800	45	12	800	41	16	1100	28	15,5	1000	27
5 X	13	800	47	12,5	800	43	15,5	1200	31	15,5	1100	35
6 X	13,5	850	40	13	800	36	16,5	1200	46	16	1200	50
7 X	13	800	45	12	700	40	15	1250	51	15,5	1300	53
8 X	12,5	750	39	13	800	49	14	1300	62	14,5	1300	60
10 X	13	800	52	12	750	53	14	1300	67	14	1300	55

У четырех молодых черепашек после поперечной перерезки задней половины спинного мозга наблюдались слабо выраженные чувствительные и двигательные расстройства, которые, в отличие от взрослых черепах, полностью компенсировались спустя 24—36 час. после операции. Отмеченная особенность, повидимому, связана со слабой как функциональной, так и морфологической локализацией и дифференциацией структурных элементов спинного мозга молодых животных ⁽²⁾.

Интересно отметить, что у трех взрослых черепах, перенесших перелом панцыря (в области средних грудных и поясничных позвонков) в естественных условиях их жизни и являющихся нормальными к моменту исследования, перерезка задней половины спинного мозга вызвала очень незначительные нарушения сенсорных и моторных функций. У таких черепах при прочих равных условиях возникшие нарушения компенсировались гораздо быстрее (спустя 1—2 дня), чем у взрослых, не имевших перелома панцыря. Подобные факты наблюдались нами и раньше ⁽³⁾. Повидимому, у таких черепах развивающийся «механический иммунитет» ⁽⁴⁾ после первичной

травмы делает их центральной нервной систему более устойчивой к повторной травме.

Как показал И. М. Сеченов (⁵), вырезывание задней половины спинного мозга лягушки не вызывает заметных изменений в рефлекторной деятельности. Согласно нашим наблюдениям у черепах перерезка одной лишь задней половины спинного мозга вызывает значительные нарушения ряда функций. На этом основании можно заключить, что ответная реакция центральной нервной системы на травмы черепах, стоящих на более высоком уровне эволюционного развития, является более значительной, чем у лягушек. Наряду с этим известно, что в филогенезе повышается также и эффективность пластичности центральной нервной системы (¹). Тот факт, что у черепах после перерезки задней половины спинного мозга снижается сила рефлекторного сокращения скелетных мышц задних лапок и укорачивается время их расслабления сравнительно с нормой, служит подкреплением представления (¹) о многоэтажности дуги безусловных рефлексов. Дуга сгибательного рефлекса начинает функционировать менее полноценно как только нарушается связь между центрами головного и спинного мозга. Важно подчеркнуть, что способность вышележащих центров оказывать благоприятное влияние на течение спинальных рефлексов хорошо выражена у черепах, т. е. у животных, находящихся на низких ступенях филогенеза позвоночных.

Институт физиологии
Академии наук АрмССР

Поступило
6 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. А. Асратян, Тез. докл. 8-го Всес. съезда физиологов, биохимиков и фармакологов, 1955. ² А. А. Заварзин, Избр. тр., 3, 167, 169 (1950). ³ Л. А. Матинян, Научн. тр. Инст. физиологии АН АрмССР, 3, 65 (1950). ⁴ И. П. Павлов, Полн. собр. тр., 3, 466 (1949). ⁵ И. М. Сеченов, Физиология нервных центров, 1952.

И. П. ТРЕГУБЕНКО

ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА НА ФУНКЦИИ ПОЧЕК

(Представлено академиком Л. А. Орбели 23 V 1956)

В настоящее время одним из наиболее эффективных средств лечения при отравлении тяжелыми металлами и излучателями являются препараты этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Механизм действия этого комплексона заключается в связывании катионов металлов в высокоустойчивые хорошо растворимые клешневидные комплексные соединения, в которых они теряют свою химическую специфичность (а вместе с тем и способность фиксации в тканях) и быстро покидают организм через почки. Под влиянием препаратов натрия-ЭДТА и кальция-ЭДТА резко повышается выделение с мочой Y, Ce, Pb, Pu и других химически- или радиотоксичных элементов (4).

Эта способность ЭДТА связывать катионы металлов в крови и межтканевой жидкости не проходит бесследно и для самого организма. Так, было установлено (3), что натриевая форма ЭДТА вызывает временное падение уровня кальция в крови, а при больших дозировках — развитие характерного гипокальцемического синдрома.

Способность ЭДТА образовывать комплексы с такими биологически важными металлами, как Fe, Co, Cu, Zn, заставляла предполагать, что влияние его на организм не ограничивается лишь реакциями, обусловленными кальцепривным эффектом. На основании представлений о механизме действия комплексонов на организм можно было, исходя из более высокого, нежели у кальция, сродства перечисленных катионов к ЭДТА, ожидать специфических реакций на введение также кальция-ЭДТА, не вызывающего вышеописанного синдрома и широко применяемого благодаря этому в ряде клиник.

Особый интерес, нам кажется, представляют исследования влияния комплексона на функцию почек — органа, через который выделяется около 98% введенного парентерально ЭДТА.

М а т е р и а л и м е т о д и к а. Наркотизированным гексеналом собакам (самкам) вводилась в желудок для увеличения диуреза вода из расчета 20 мл на 1 кг веса и, затем, внутривенно по 0,14 г инулина (5-й раствор) на 1 кг. При помощи катетера собирались 20-минутные порции мочи, причем каждый раз мочевого пузыря промывался стерильным физиологическим раствором, подогретым до температуры тела. Строго в середине каждого 20-минутного периода из ушной вены брались пробы крови. Определение концентрации инулина (по методу Хагедорна и Иенсена, в модификации Менне (2)* (в крови и в моче, а также минутного диуреза производилось как

* Модификация Менне состоит в гидролизе инулина до фруктозы в безбелковом фильтрате крови или мочи серной кислотой. Содержание инулина получается вычитанием сахара негидролизованной пробы из гидролизованной. Преимущество этого метода перед колориметрическим (дифениламин или резорцин) заключается в малом объеме требуемой для определения крови (0,1 мл), а также в большей точности при низких концентрациях инулина, имевшихся на поздних стадиях нашего опыта ввиду однократного введения инулина. Было установлено, что присутствие в пробах крови или мочи ЭДТА в количествах, превышающих даже в 5 раз имевшиеся в опыте, не отражается на определении сахара по этому методу.

до, так и после внутривенного введения по 10 мг натрия-ЭДТА или кальция-ЭДТА на 1 кг веса тела собаки. Величина фильтрации в клубочках почек определялась по очищению плазмы от инулина $C = \frac{UV}{P}$, а процент реабсорбированной в канальцах воды вычислялся по формуле: $R = \frac{(C - V) \cdot 100}{C}$, где V — минутный диурез, P — количество инулина плазмы в мг%, U — количество инулина мочи в мг%.

Результаты. Как показал предварительный опыт (см. табл. 1, собака № 1), очищение плазмы от инулина при однократном введении его держится на постоянном уровне в течение 2 час. опыта; в этот срок и были проведены исследования на остальных собаках.

Представленные в таблице данные показывают, что введение натрия-ЭДТА или кальция-ЭДТА вдвое снижает фильтрационную способность почек и несколько тормозит (правда, не во всех случаях) реабсорбцию воды в канальцах. Длительность подавления фильтрационной способности не была нами прослежена, но во всяком случае, как видно из данных табл.1, она превышает 60 мин.

Таблица 1

Влияние натрия-ЭДТА и кальция-ЭДТА на величину фильтрации C и на процент реабсорбции воды R в почках собак

№ собаки	Вес в кг	Порции мочи (срок в мин. от начала опыта)	V	P	U	C	R
1	14,5	30—60	0,10	23,1	10900,4	47,2	99,8
		60—90	0,62	17,4	1280	45,6	98,6
		90—120	1,10	11,15	472	44,4	97,5
2	8,1	50—70	0,30	25,0	1280	15,4	98,1
		70—90	0,37	15,1	655	16,1	97,7
		Инъекция Na-ЭДТА					
3	13,4	90—110	0,55	8,35	65	4,3	87,2
		70—90	2,03	17,4	482	56,2	96,4
		Инъекция Na-ЭДТА					
4	14,5	90—110	1,07	21,65	500*	24,7	96,7
		60—80	1,01	18,35	670	36,9	97,3
		Инъекция Na-ЭДТА					
5	8,6	80—100	2,68	16,43	122,7	20,0	86,6
		100—120	1,96	6,43	64,4	19,6	90,0
		50—70	0,29	24,0	1208	14,6	98,0
6	15,1	Инъекция Ca-ЭДТА					
		70—90	0,85	17,0	138	6,9	87,7
		40—60	0,50	25,9	2855	55,1	99,1
6	15,1	Инъекция Ca-ЭДТА					
		60—80	0,22	17,84	1950	24,1	99,1
		80—100	0,30	10,71	856	24,0	98,8

* Повторное введение инулина.

Обсуждение результатов. Полученные результаты представляют, нам кажется, существенный интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения.

Прежде всего, установленное резкое и длительное снижение фильтрации в почках заставляет обратить серьезное внимание клиницистов, применяющих ЭДТА при отравлении тяжелыми металлами или излучателями, на состояние этого органа у пациентов.

Во-вторых, приводимые здесь данные указывают на то, что влиянием ЭДТА на уровень кальция в крови (гипокальцемия, падение кровяного давления, понижение свертываемости крови) не исчерпываются реакции организма на введение этого комплексона. Особенно следует подчеркнуть, что кальций-ЭДТА, который не вызывает только что перечисленных реакций, оказывает столь же выраженное влияние на фильтрационную способность почек; как и натрий-ЭДТА.

Последнее обстоятельство исключает какую бы то ни было роль ионов Са в механизме этой реакции. Объяснение описанного эффекта, повидимому, надо искать в снижении количества крови, протекающей в единицу времени через почки, вследствие сужения капилляров клубочков, вызванного связыванием комплексом ионов железа, обладающего более высокой константой устойчивости комплекса с ЭДТА ($\log K = 14,2$), чем кальций ($\log K = 10,6$). В пользу этого говорят данные о том, что ЭДТА повышает чувствительность прекапиллярных сфинктеров к адреналину, а также снимает подавляющее эту чувствительность действие ионов железа (¹). Хорошим подтверждением этого предположения, а также роли ионов железа в регулировании просвета капилляров клубочков явилось бы отсутствие описанной реакции на введение комплекса железо-ЭДТА.

Институт биологии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
14 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. M. Crismon, Am. J. Physiol., **167**, 776 (1951). ² F. Menne et al., Klin. Wchnschr., 30. Jahrg., H. 25/26, S. 603 (1952). ³ A. Porovici et al., Proc. Soc. Exp., Biol. and Med., **74**, 415 (1950). ⁴ И. П. Трегубенко, кандидатск. диссертация, 1955.

Т. Г. УРГАНДЖЯН

**УСЛОВНЫЕ ДВИГАТЕЛЬНЫЕ РЕФЛЕКСЫ У ЩЕНЯТ
ПОСЛЕ РАЗНОВРЕМЕННОЙ ПЕРЕРЕЗКИ
ПЕРЕДНЕЙ И ЗАДНЕЙ ПОЛОВИН СПИННОГО МОЗГА**

(Представлено академиком Л. А. Орбели 27 IV 1956)

Одно из центральных мест среди важнейших вопросов современной физиологии занимает проблема компенсаторных приспособлений. Э. А. Асратяном ⁽¹⁾ и его сотрудниками доказана ведущая роль высших отделов центральной нервной системы в приспособительной деятельности поврежденного организма. Однако в разработке указанной проблемы сравнительно мало места уделяется вопросам возрастной физиологии. Учитывая это обстоятельство, мы провели исследования по изучению особенностей восстановления моторной и сенсорной функций, а также условнорефлекторной деятельности у щенят при разновременной перерезке передней и задней половин спинного мозга.

Исследования производились на семи щенятах от 3- до 7-месячного возраста. Перерезка передней половины спинного мозга производилась на уровне V грудного позвонка, а задней половины — на уровне XII грудного позвонка. Операции производились по ранее описанному способу ⁽²⁾. У части щенков до операции, а у другой — после ее вырабатывались условные электрооборонительные рефлексы с одной из задних конечностей (обычно левой). Для сравнения подобные же опыты были проведены на группе взрослых собак.

Как показали наши исследования, перерезка передней половины спинного мозга у щенят по сравнению с взрослыми собаками приводила к незначительным моторным, сенсорным и вегетативным нарушениям. Условные двигательные защитные рефлексы, выработанные у них до операции, оказывались временно угнетенными. Однако с течением времени они полностью восстановились и ничем не отличались от таковых, выработанных до операции (рис. 1, I и II). При этом полностью восстановилась и функция стояния, ходьбы и бега. Щенки могли свободно передвигаться при помощи всех четырех конечностей. После восстановления функций, нарушенных перерезкой передней половины спинного мозга, у 4 щенят (Бобик, Овчарка, Умница и Красавица) была произведена вторая операция — перерезка задней половины спинного мозга.

У всех щенят вторая операция привела к незначительному нарушению двигательной, чувствительной и вегетативной функций организма. На 2-й день после второй операции щенята на сдавливание хвоста и задних конечностей, а также на термические и электрические раздражения отвечали слабо выраженной рефлекторной реакцией.

На 3-й день после перерезки задней половины спинного мозга мочевой пузырь и прямая кишка функционировали нормально.

Если после первой операции щенята могли свободно стоять и ходить при помощи всех четырех конечностей через 8—12 дней, то после второй операции они могли стоять и ходить уже на 3—5-й день. Однако при этом наблюдалась атактичность походки и слабость задних конечностей. Спустя 8—10 дней у всех подопытных щенят моторная функция восстановилась до такой степени, что они стояли и передвигались свободно. При этом их трудно было

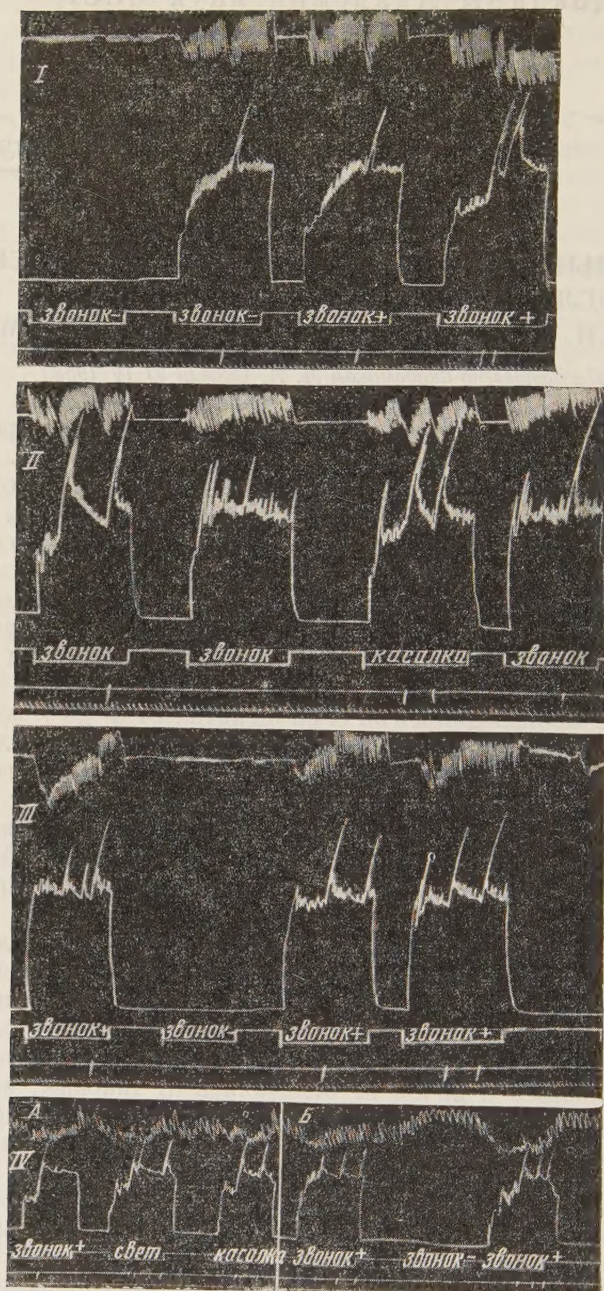


Рис. 1. Шенек Красилица. Электрооборонительные условные рефлексы: I — до перерезки передней половины спинного мозга, II — после перерезки передней половины спинного мозга, III — после перерезки задней половины спинного мозга, IV — после перерезки передней и задней половин спинного мозга. Опыт с перемещением манжеток. А — манжетки от электродов и прибора для регистрации движения лапы прикреплены к левой задней лапе. Б — манжетки от электродов и прибора для регистрации движения лапы прикреплены к правой задней лапе, вместо обычно левой. Сверху вниз: запись двигательных движений, запись безусловного раздражителя, отметка времени (1 сек.), знак плюс означает положительный раздражитель, знак минус — отрицательный

отличить от интактных щенят. Условные двигательные рефлексы, несколько угнетенные в первые дни, на 10—12-й день после операции полностью восстановились (рис. 1, III). Следует, однако, указать, что в начальном периоде восстановления функций щенята очень быстро впадали в тормозное состояние. Иногда в течение одного опыта на один и тот же условный раздражитель они реагировали то положительной реакцией, то отрицательной. В дальнейшем же было обнаружено ослабление тормозного процесса, что выражалось в растормаживании дифференцировок. Об этом же говорили и опыты, проведенные с угашением условных рефлексов на положительные сигналы. Полное угашение положительной условной реакции (сильный звонок, касалка) при 2-минутном промежутке между условными сигналами происходило у интактных щенят через 12—14 применений без подкрепления, после первой операции — через 5—7, а после второй операции через 4—5 применений. Указанный факт можно рассматривать как результат быстрой истощаемости нервных клеток поврежденной нервной системы (запредельное торможение).

После опытов с угашением и восстановлением условных рефлексов были проведены исследования по корковому переключению. В наших опытах переключателем служила манжетка от электродов и приборчика, а для регистрации движения лапы. С этой целью электроды и приборчик для регистрации движения лапы с левых задних конечностей были перемещены на правые задние лапы. В первом же опыте, с первого же применения условного раздражителя щенята «с места» отвечали условно-рефлекторным сгибанием той конечности, на которой находились электроды и приборчик для регистрации лапы (рис. 1, IV). Таким образом, даже после второй операции имело место переключение в условнорефлекторной деятельности щенят.

Эти данные позволяют заключить, что после описанных перерезок передней и задней половин спинного мозга у щенят сохраняется корковая локализация кожных раздражителей.

Таким образом, результаты проведенных опытов показывают, что разновременная перерезка передней и задней половин спинного мозга на разных уровнях не препятствует проявлению ранее выработанных и образованию новых условных двигательных рефлексов у щенят.

Представляет интерес также установленный нами факт постепенного и полного восстановления чувствительных, двигательных и вегетативных функций организма, нарушенных вследствие операции. Постепенный характер восстановления функций, нарушенных в результате органических повреждений центральной и периферической нервной системы, несомненно может служить косвенным доказательством важности условнорефлекторного механизма в компенсаторных приспособлениях.

Об участии высших этажей центральной нервной системы в восстановлении нарушенных функций еще ярче свидетельствуют данные о возможности выработки двигательных электрооборонительных условных рефлексов с задних конечностей у щенят после разновременной перерезки передней и задней половин спинного мозга.

Полученные нами данные показывают, что восстановление функций у щенят происходит значительно быстрее, чем у взрослых животных. «Мостик», остающийся между участками перерезок, оказывается достаточным для компенсации функций поврежденных прямых восходящих и нисходящих путей спинного мозга. Есть основание допустить что быстрота восстановления моторных и сенсорных нарушений у щенят теснейшим образом связана с малой специализацией и локализацией интрацентральных проводящих систем спинного мозга.

Институт физиологии
Академии наук АрмССР

Поступило
6 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. А. Асратян, Физиология центральной нервной системы, 1953. ² Т. Г. Урганджян, Изв. АН АрмССР, 9, 1 (1956).

